



Physico-chimie de l'interface fibres/matrice : applications aux composites Carbone/Carbone

Guillaume Fradet

► To cite this version:

Guillaume Fradet. Physico-chimie de l'interface fibres/matrice : applications aux composites Carbone/Carbone. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14948 . tel-01242380

HAL Id: tel-01242380

<https://theses.hal.science/tel-01242380>

Submitted on 12 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4948

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Guillaume FRADET**

Ingénieur ENSIL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ: Physico-chimie de la matière condensée

**Physico-chimie de l'interface fibre/matrice.
Applications aux composites Carbone/Carbone.**

Thèse dirigée par René PAILLER et Marie-Anne DOURGES.

Date de soutenance : 11 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Francis TEYSSANDIER	Directeur de Recherche au CNRS	Président du Jury
M. Michel NARDIN	Directeur de Recherche au CNRS	Rapporteur
M. Pascal TRISTANT	Professeur à l'Université de Limoges-ENSIL	Rapporteur
Mme. Sandrine BAUD	Ingénieur Messier-Bugatti-Dowty	Examinatrice
Mme. Marie-Anne DOURGES	Ingénieur de Recherche au CNRS	Examinatrice
M. René PAILLER	Ingénieur de Recherche hors-classe au CNRS	Examineur
M. Eric BRENDLE	Gérant de la société Adcientis	Invité

Remerciements

Il faut savoir que cette page est pour un ensemble de doctorants la dernière rédigée, mettant (sans un certain mélange d'émotions) un point final à nos trois années de thèse.

Il existe mille et une façons d'exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à ce projet. Sachant que les choses les plus simples sont souvent les meilleures, je souhaite juste dire un grand **MERCI** à

Francis TEYSSANDIER, directeur du LCTS de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

René PAILLER, mon directeur de thèse pour son intérêt dans ces travaux, sa disponibilité, le partage de ses inombrales connaissances et sa confiance. Vous êtes pour moi le maître Yoda du LCTS.

Marie-Anne DOURGES, ma directrice de thèse, qui en plus de ses idées pour l'aspect scientifique a toujours cherché à me faire évoluer sur le plan personnel.

Sandrine BAUD, mon ingénieur de suivi pour sa forte implication, sa réactivité, le tout associé à sa bonne humeur communicative et ceci malgré la distance.

Pascal TRISTANT (ENSIL power) et Michel NARDIN, de me faire l'honneur d'évaluer le contenu de ce travail en tant que rapporteurs, mais aussi à Eric BRENDLE d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Patrick WEISBECKER, pour sa disponibilité, son intérêt et pour tous les conseils et remarques avisés qu'il a pu me faire.

Christine LABRUGERE, pour son savoir-faire et son expertise dans les analyses XPS.

Sébastien COUTHURES et Pierre BORDENAVE, le duo sans qui beaucoup de thésards s'arracheraient les cheveux. Pierre, je ne vais pas oublier les 12 mètres de tubes inox pliés ensemble mais aussi nos mecredis midi asiatiques.

Bruno HUMEZ, pour toute la minutie dont il a su faire preuve pour réaliser des essais mécaniques de très bonne qualité.

Charlotte et Pierre pour m'avoir apporté leur aide pendant leur 6 mois de stage respectifs. Bon courage à vous pour la suite.

tous les doctorants, stagiaires que j'ai pu croiser. J'ai cependant une pensée particulière pour Aurelia et son accueil chaleureux lors de mes visites dans le bureau tropical, Camille pour tous ses conseils et son peps naturel, Patxi ENSIL power again, Elodie T. pour son coté un peu barjot, Nicolas mon collègue de bureau, Xavier, Christophe, Eric, Matthieu, et Florian.

l'ensemble du personnel du LCTS, Bernard REIGNIER, Thierry MALARD, Christian DUHAU, chercheurs, techniciens et secrétaires...

tous ceux qui se trouvent à 10500 km de la métropole, perdus dans l'océan Indien, Jacky, Sophie, Johanna, Averick et Morgan, sans oublier le nouveau Parisien Cédric.

mes grand-parents René et Christiane pour leur soutien quotidien et tout simplement parcequ'ils sont là dans les mauvais comme les bons moments.

mon père Patrice, que je n'ai pas réellement félicité pour sa très récente promotion, donc bonne retraite tu l'as bien mérité. Ma mère Marie-Pascale, qui a toujours cru en mes compétences et s'est battue pour me faire avancer. Ça n'a pas été tous les jours facile, mais le résultat n'est pas mal, non ?

ma femme Florence, pour m'avoir conseillé, guidé et surtout pour être présente tous les jours à mes cotés. Réalisé tout ça à deux nous a rendu plus fort, vivement la suite. Je suis fier de toi.

*« Il faut se méfier des ingénieurs, ça commence par la machine à coudre, ça
finit par la bombe atomique »*

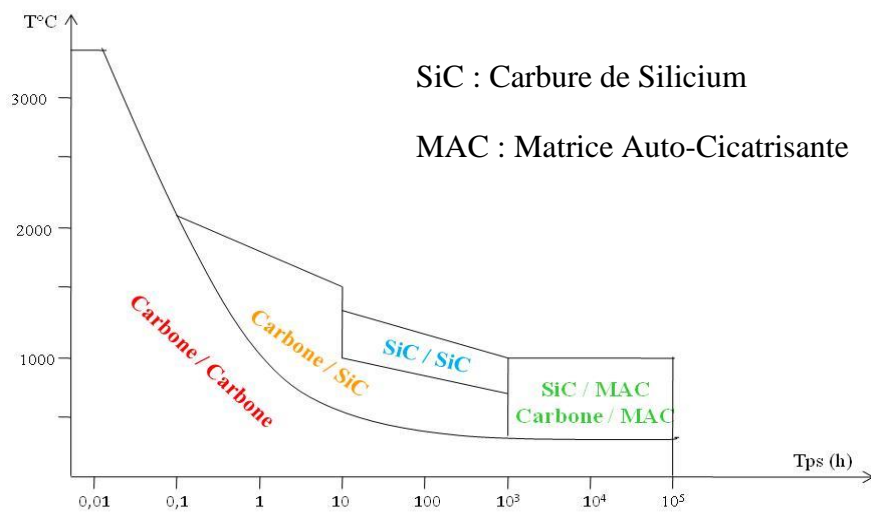
Marcel Pagnol

Introduction

Générale

Introduction Générale.

Les composites à matrice céramiques (CMC) sont des matériaux polyphasés constitués de fibres (renfort) et d'une matrice qui assure principalement la cohésion du matériau. Ils associent légèreté et conservation de leurs propriétés mécaniques dans des atmosphères oxydantes et à haute température ($T \geq 500^\circ\text{C}$). Tout ceci en fait des matériaux de premier choix pour les industries aéronautiques et aérospatiales, ils sont alors qualifiés de composites thermostrostructuraux. Le graphe ci-dessous en présente les champs d'applications.



Inspiré de J.P. Richard, Herakles 2012-2013

Parmi cette classe de matériaux, les composites Carbone/Carbone (C/C) se distinguent d'une part par leurs domaines d'applications hautement énergétiques comme les boucliers thermiques ($T \approx 3000^\circ\text{C}$) et d'autre part du fait la même l'entité chimique de ces phases. Ils peuvent être qualifiés d'homocomposites.

La présence de deux composés non miscibles (fibres et matrice) induit des zones de contact nommées interfaces. C'est cette zone qui au cours d'une sollicitation mécanique doit accommoder le comportement du renfort à celui de la matrice et ainsi assurer le transfert des efforts au sein du matériau. En d'autres termes, la nature de ce contact détermine le comportement physico-chimique global des composites C/C. La maîtrise des phénomènes se produisant dans cette zone primordiale permet de moduler les propriétés macroscopiques des matériaux composites C/C.

Cette étude s'intéresse donc à la modification de l'interface, plus précisément celle de la surface des fibres afin d'augmenter la force de la liaison fibre/matrice et donc les propriétés notamment mécaniques des C/C.

La première étape de cette étude a consisté à identifier, mettre en œuvre des procédés de traitements de surface de préformes fibreuses (il s'agit uniquement d'un agencement de fibres, la matrice n'est pas présente) et analyser l'impact des modifications principalement sur la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres de carbone.

La seconde étape s'est focalisée sur la caractérisation des composites C/C constitués de fibres traitées. L'ensemble de ces travaux a conduit à l'élaboration de trois composites à interface modulée.

La synthèse des résultats obtenus a permis de proposer une relation entre microstructure, c'est-à-dire entre les modifications de surface des fibres et le comportement des composites C/C.

Le mémoire de thèse comporte trois chapitres :

Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique des différents points abordés lors de la thèse. Il comporte d'abord une présentation des composites C/C, leurs constituants, leurs mode d'élaboration, le tout pour se concentrer sur les interfaces fibre/matrice. Par la suite, il aborde la description des procédés de traitements de surface utilisables pour la modification de surface des fibres de carbone. Et pour finir, il détaille la technique de caractérisation retenue pour la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface, la chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie.

Le deuxième chapitre est consacré à la modification de surface des fibres de carbone. Il est présenté, pour chaque procédé, l'optimisation des conditions expérimentales (dans le but d'augmenter l'énergie de surface des fibres) et l'état de surface qui en découle. Pour cela, des techniques complémentaires à la chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie, telles que la microscopie à force atomique, sont utilisées.

Le troisième chapitre est dédié entièrement à la caractérisation des composites C/C à interface modulée. Ainsi est évalué le comportement mécanique et physico-chimique de ces derniers. Le lien entre l'état de surface des fibres et les propriétés mécaniques des matériaux finaux est exploré.

Table

des matières

Sommaire.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique.

Introduction.....	3
1. Les composites Carbone/Carbone.	4
1.1. Généralités.....	4
1.2 Le renfort fibreux.	4
1.2.1. Les fibres ex-PAN.....	4
1.2.2. Les préformes.	6
1.3. Matrice de carbone.	7
2. L'interface fibre/matrice dans les Carbone/Carbone.	9
2.1. Rôle des interfaces dans les composites C/C.	9
2.1.1. Impact sur les propriétés mécaniques.....	9
2.1.2. Impact sur la résistance à l'oxydation.	11
2.2. Facteurs influents sur la force de la liaison interfaciale.	13
3. Modification de la surface des fibres.	16
3.1. Voie gazeuse.....	17
3.1.1. Plasma à pression atmosphérique, traitement Corona.....	17
3.1.2. Oxydation ménagée.....	18
3.2. Voie humide.	20
3.2.1. Oxydation anodique.	20
3.2.2. Intercalation suivie d'un post-traitement.....	21
4. Caractérisation de la surface des fibres.	23
4.1. Energie de surface d'un solide.	24
4.1.1. Approche macroscopique.....	24
4.1.2. Approche microscopique.....	24
4.1.3. Adsorption gazeuse.	25
4.2. Chromatographie Gazeuse en Phase inverse.....	26
4.2.1. Principe.....	26
4.2.2. Grandeurs Expérimentales.	26
4.2.3. Composante dispersive de l'énergie de surface.	28
4.2.4. L'indice morphologique.....	29
4.2.5. Interactions spécifiques.....	30
Conclusion.....	32

Chapitre 2 : Modifications et caractérisations de la surface des fibres de carbone.

Introduction.....	33
1. Protocole de caractérisation.....	33
2. Traitement Corona.....	35
2.1. Protocole expérimental.....	36
2.2. Propriétés de surface des fibres après traitement.	37
2.2.1. Caractérisation par CGI-DI.	37
2.2.1. Observations au microscope électronique à balayage (MEB).	39
3. Traitement par oxydation ménagée.....	40
3.1. Procédé expérimental.	40
3.2. Traitement par flux alternés « lents ».	41
3.2.1. Caractérisation par CGI-DI.	41
3.2.2. Approche du mécanisme général d'oxydation.	43
3.3. Traitement par flux alternés « rapides ».	45
3.3.1. Caractérisation par CGI.....	45
3.3.2. Spectroscopie RAMAN.....	48
3.3.2. Morphologie/topographie de surface.	49
3.3.2. Traction monofilamentaire.	53
3.3.3. Bilan.	53
4. Traitement par oxydation anodique.....	54
4.1. Anodisation par courant pulsé.....	54
4.2. Etude paramétrique.....	55
4.3. Propriétés de surface des fibres après traitement.	57
4.3.1. Caractérisation par CGI-DI.	57
4.3.2. Spectroscopie RAMAN.....	61
4.3.3. Morphologie/topographie de surface.	62
4.3.4. Traction monofilamentaire.	64
4.3.5. Bilan.	65
5. Anodisation suivi d'un traitement thermique flash.	66
5.1. Caractérisation par CGI-DI.	66
5.2. Morphologie/topographie de surface.....	69
5.3. Traction monofilamentaire.	71
5.4. Bilan.	71
5.5. Etude sur fibres ex-brai.	72
6. Analyse du front arrière des chromatogrammes.	76
Conclusion.....	80

Chapitre 3 : Propriétés des composites à interface modulée.

Introduction.	82
1. Protocole de caractérisation.	82
2. Microstructure interfaciale.	83
3. Essais de traction.	84
3.1. Appareillages et éprouvettes.	84
3.2. Matériau à interface modulée par oxydation ménagée (C_{OxM}).	86
3.2.1. Traction monotone, orientation des fibres [0, 60, -60].	86
3.2.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].	87
3.2.3. Faciès de rupture.	88
3.2.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].	89
3.3. Matériau à interface modulée par oxydation anodique (C_{OxA}).	89
3.3.1. Traction monotone, orientation des fibres [0, 60, -60].	90
3.3.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].	90
3.3.3. Faciès de rupture.	92
3.3.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].	92
3.4. Matériau à interface modulée par anodisation + choc thermique ($C_{OxA+\theta}$).	93
3.4.1. Traction monotone, orientation des fibres [0, 60, -60].	93
3.4.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].	94
3.4.3. Faciès de rupture.	95
3.4.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].	95
3.5. Bilan.	96
4. Résistance à l'oxydation.	98
4.1. Appareillages et éprouvettes.	98
4.2. Résultats.	99
5. Mesures thermiques.	100
5.1. Appareillages et éprouvettes.	100
5.2. Résultats.	101
Conclusion.	102
Conclusion Générale.	104
Références bibliographiques.	107
Annexes	113

Table des illustrations.

Figure 1 : (a) Ensemble arrière de la fusée Ariane5 [1], (b) Frein de l'A340 [2].	3
Figure 2 : (a) Evolution structurale en fonction de la température [4], (b) Propriétés mécaniques des fibres en fonction de la température de traitement thermique [5].	5
Figure 3 : Modèles représentatifs d'une fibre ex-PAN [7], [8].	6
Figure 4 : (a) Schéma de superposition des nappes, (b) schéma de l'aiguilletage [9].	7
Figure 5 : Etapes de densification, (a) vitesse de réaction (v_r) > vitesse de diffusion (v_d), (b) $v_r < v_d$ [10].	8
Figure 6 : les différents modes d'endommagement [12].	9
Figure 7 : Mode d'endommagement (fibres longitudinales) [17].	10
Figure 8 : Courbes contrainte = f (déformation) des matériaux composites en fonction de leur liaison interfaciale [6].	11
Figure 9 : Représentation schématique du comportement en traction des C/C avec (a) une liaison de classe 1, (b) une liaison de classe 2 et (c) une liaison de classe 3 [6].	11
Figure 10 : Suivi de l'oxydation d'un C/C dans l'air en fonction de la température [5].	11
Figure 11 : Composite C/C oxydé sous air sec à 800°C [20].	12
Figure 12 : Courbes perte de masse = f (temps) de composites C/C pour différentes liaisons interfaciales [21].	12
Figure 13 : Les différents facteurs d'adhérence entre fibres et matrice [6].	13
Figure 14 : Illustration des faces zig-zag et fauteuil d'un plan de graphène [22].	14
Figure 15 : Complexes oxygénés de surface et leurs températures de désorption [23]–[26].	14
Figure 16 : Catégories de traitements de surface oxydants.	16
Figure 17 : Dispositif corona classique, plan/plan.	17
Figure 18 : Modèle d'abrasion par plasma, (a) avant traitement, (b) après traitement [34].	18
Figure 19 : Mécanisme d'attaque sous air sec.	18
Figure 20 : Diagramme d'Arrhénius avec les différents régimes d'oxydation.	19
Figure 21 : Mécanisme d'attaque sous air humide.	20
Figure 22 : Modèle d'abrasion par oxydation anodique : (a) avant traitement, (b) après traitement [44].	21
Figure 23 : Fibre pelée après anodisation pendant (a) 15 minutes, (b) 30 minutes dans KNO_3/KOH [43].	21
Figure 24 : Liaisons chimique dans un plan de graphène [46].	22
Figure 25 : Nanotube de carbone, (a) après intercalation, (b) après intercalation et réaction avec l'éthanol [48].	22
Figure 26 : Fibres de carbone ex-BRAI, (a) après anodisation (230g/l de H_2SO_4), (b) après anodisation et exfoliation [50].	23
Figure 27 : Travail de cohésion.	24
Figure 28 : Chromatographe.	27
Figure 29 : Droite des alcanes.	28
Figure 30 : Composante spécifique de l'Enthalpie libre d'adsorption.	31
Figure 31 : Protocole de sélection des traitements et moyens d'analyse sélectifs.	33
Figure 32 : Schéma de la division d'une préforme en 6 strates.	34

Figure 33 : Intérieur de four du chromatographe Clarus 480.....	34
Figure 34 : Dispositif de traction monofilamentaire.	35
Figure 35 : Dispositif expérimental utilisé pour le traitement Corona.....	36
Figure 36 : Représentation schématique du domaine d'étude.	36
Figure 37 : Images MEB en électrons secondaires des fibres R et traitées corona.....	39
Figure 38 : Dispositif expérimental d'oxydation ménagée.	40
Figure 39 : Spectre RAMAN caractéristique des fibres R.	48
Figure 40 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) R, (b) OM ₂ 1E et (c) OM ₂ 3E.	50
Figure 41 : Topographie AFM et valeurs de Ra des fibres (a) R, (b) OM ₂ 1E et (c) OM ₂ 3E.	51
Figure 42: Fibres R observées en MET, (a) et (b) images en fond clair, (c) et (d) images hautes résolution.....	52
Figure 43 : Images MET en fond clair des fibres OM ₂ 1E.	52
Figure 44 : Mécanismes généraux des réactions aux électrodes.....	54
Figure 45 : Couche de diffusion (δ) dans un système électrochimique.	55
Figure 46 : Dispositif expérimental d'oxydation anodique.....	56
Figure 47 : Perte de masse des fibres en fonction de la concentration.....	56
Figure 48 : Perte de masse des fibres en fonction de la densité de courant.	56
Figure 49 : Perte de masse des fibres en fonction de la température.	57
Figure 50 : Montage électrolytique avec cathode au centre des préformes.	58
Figure 51 : Surface des fibres après anodisation.....	62
Figure 52 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) R, (b) OA 1E et (c) OA 3E.	63
Figure 53 : Topographie AFM et valeurs de Ra des fibres (a) R, (b) OA 1E et (c) OA 3E.....	64
Figure 54 : Images MET en fond clair des fibres (a) R et (b) OA 1E.....	64
Figure 55 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) traitées par oxydation anodique, (b) EX 1E (c) EX 3E.....	69
Figure 56 : Images topographiques des fibres (a) OA 1E et (b) EX 1E.....	70
Figure 57 : Images MET haute résolution des fibres OA 1E.....	70
Figure 58 : Images MET haute résolution des fibres EX 1E.....	70
Figure 59 : Images MEB en électrons secondaires dans le sens longitudinal et transverse des fibres P100 désensibilisée.	72
Figure 60 : Fibres ex-brai, structure « oriented core » [67].	72
Figure 61 : Images MEB fibres P100 après anodisation à 5 mol/L, (a) observation en électrons secondaires, (b) observation en électrons rétrodiffusés.....	73
Figure 62 : (a) Image MEB de la zone d'analyse EDS, (b) analyse EDS.....	73
Figure 63 Spectres RAMAN sur fibres ex-Brai avant et après anodisation à 5 mol/l.	74
Figure 64 : Images MEB fibres P100 après traitement thermique flash, (a) et (c) observation électrons en secondaires, (b) observation en électrons rétrodiffusés, (d) analyse EDS.	75
Figure 65 : Spectres RAMAN sur fibres ex-Brai après choc thermique.....	75
Figure 66 : Schéma d'un intercalât entre plans de graphène.	76
Figure 67 : Chromatogrammes de l'heptane, (a) fibres R, (b) fibres OM 1E, (c) fibres OM 3	77
Figure 68 : Fonction de distribution de pyridine à 30°C sur les fibres R.....	78
Figure 69 : Chromatogramme de l'heptane, (a) fibres R et (b) fibres OM 1E après traitement thermique à 950°C.....	79

Figure 70 : Protocole de caractérisation.	82
Figure 71 : Clichés MET des matériaux $C_{réf}$, C_{OxM} et $C_{OxA+\theta}$	84
Figure 72 : Schéma des barreaux [90, 30, -30] et [0, 60, -60].	85
Figure 73 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du C_{OxM}	87
Figure 74 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du C_{OxM}	87
Figure 75 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du C_{OxM}	87
Figure 76 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du C_{OxM}	87
Figure 77 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{réf}$ et C_{OxM}	88
Figure 78 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du C_{OxA}	91
Figure 79 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du C_{OxA}	91
Figure 80 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du C_{OxA}	91
Figure 81 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du C_{OxA}	91
Figure 82 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{réf}$ et C_{OxM}	92
Figure 83 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du $C_{OxA+\theta}$	94
Figure 84 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$	94
Figure 85 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$	94
Figure 86 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$	94
Figure 87 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{réf}$ et $C_{OxA+\theta}$	95
Figure 88 : Image MET haute résolution du C_{OxM} , liaison fibre/matrice.	96
Figure 89 : Traction monotone [0, 60, -60] sur composites C_{OxM} , C_{OxA} , $C_{OxA+\theta}$ et $C_{réf}$	97
Figure 90 : Traction monotone [90, 30, -30] C_{OxM} , C_{OxA} et $C_{OxA+\theta}$	97
Figure 91 : Schéma du système de mesure des variations de masse des éprouvettes [78].	98
Figure 92 : Dispositif expérimental pour les mesures thermiques [79].	100
Tableau 1 : Propriétés du matériau composite SepCarb [®] [3].	4
Tableau 2 : Propriétés des fibres par catégories [5] [6].	6
Tableau 3 : Propriétés thermiques des fibres et de la matrice [11].	15
Tableau 4 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres de R et traitées corona.	37
Tableau 5 : Indice morphologique obtenu avec le triméthylpentane des fibres R et traitées corona.	38
Tableau 6 : Indice morphologique obtenu avec le cyclooctane des fibres R et traitées corona.	38
Tableau 7 : Paramètres expérimentaux pour un traitement par flux alternés lents.	41
Tableau 8 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent.	42
Tableau 9 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent obtenu avec le triméthylpentane.	42
Tableau 10 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent obtenu avec le cyclooctane.	43
Tableau 11 : Paramètres expérimentaux pour un traitement par flux alternés rapides.	45

Tableau 12 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.....	45
Tableau 13 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide obtenu avec le triméthylpentane.....	46
Tableau 14 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide obtenu avec le cyclooctane.....	46
Tableau 15 : Caractère acido-basique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.....	47
Tableau 16 : Quantification XPS des fibres R, OM ₂ 1E et OM ₂ 3E.....	47
Tableau 17 : Liaisons chimiques, XPS.....	48
Tableau 18 : Indice d'ordre/désordre graphitique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.....	49
Tableau 19 : Propriétés mécaniques des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.....	53
Tableau 20 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.....	58
Tableau 21 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique obtenu avec le triméthylpentane.....	59
Tableau 22 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique obtenu avec le cyclooctane.....	59
Tableau 23 : Caractère acido-basique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.....	60
Tableau 24 : Quantification XPS des fibres R, OA 1E et OA 3E.....	60
Tableau 25 : Liaisons chimiques, XPS.....	61
Tableau 26 : Indice d'ordre/désordre graphitique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.....	62
Tableau 27 : Propriétés mécaniques des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.....	65
Tableau 28 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres anodisées + choc thermique.....	66
Tableau 29 : Indice morphologique obtenu avec le triméthylpentane des fibres anodisées + choc thermique.....	67
Tableau 30 : Indice morphologique obtenu avec le cyclooctane des fibres anodisées + choc thermique.....	67
Tableau 31 : Caractère acido-basique des fibres anodisées + choc thermique.....	68
Tableau 32 : Quantification XPS des fibres EX 1E et EX 3E.....	68
Tableau 33 : Propriétés mécaniques des fibres anodisées + choc thermique.....	71
Tableau 34 : Modes de vibrations spectres RAMAN des fibres P100 anodisées.....	74
Tableau 35 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres OM ₂ après traitement thermique à 950°C.....	79
Tableau 36 : Propriétés et comportement mécaniques du C _{OXM} et C _{réf} (orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l'axe de sollicitation).....	86
Tableau 37 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du C _{réf} et C _{OXM} , (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).....	89

Tableau 38 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du C_{OxA} et du $C_{réf}$ (orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l'axe de sollicitation).	90
Tableau 39 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du C_{OxA} et du $C_{réf}$ (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).	92
Tableau 40 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du $C_{OxA+\theta}$ et $C_{réf}$ (orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l'axe de sollicitation).	93
Tableau 41 : Propriétés mécaniques du $C_{OxA+\theta}$ et du $C_{réf}$. (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).	95
Tableau 42 : Résilience des composites $C_{réf}$, C_{OxA} et $C_{OxA+\theta}$	97
Tableau 43 : Valeurs de la moyenne de γ_{fibres}^d des strates 2E à 5E pour chaque traitement.	98
Tableau 44 : Paramètres expérimentaux, résistance à l'oxydation.	99
Tableau 45 : Courbes de pertes de masses du $C_{réf}$, C_{OxM} , C_{OxA} et $C_{OxA+\theta}$	99
Tableau 46 : Conductivité thermique des matériaux $C_{réf}$, C_{OxM} , C_{OxA} , $C_{OxA+\theta}$	101

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Introduction.

L'intérêt des matériaux composites Carbone/Carbone réside principalement dans leur bon comportement thermomécanique (ténacité conservée à très haute température) et tribologiques. Ces matériaux sont aujourd'hui majoritairement utilisés dans l'industrie aérospatiale et aéronautique, où la performance prévaut sur le prix, les cols de tuyères de fusées étant l'application la plus connue. Le carbone étant biocompatible, des applications médicales sont aussi envisageables avec par exemple des prothèses de têtes de hanches. Néanmoins, l'application la plus importante de ces matériaux en termes de tonnage est le freinage aéronautique. En effet, leurs excellentes propriétés thermomécaniques et tribologiques en font des matériaux de choix pour cette application. Un exemple significatif est celui du freinage d'urgence d'un Airbus A340 pesant 225 tonnes et lancé à 300 km/h. Les disques de freins doivent alors dissiper une énergie d'un milliard de joules en quelques dizaines de secondes. Les disques peuvent alors atteindre des températures de l'ordre de 2000°C ce qui justifie l'utilisation de composites C/C. La figure 1 illustre les deux principales applications.

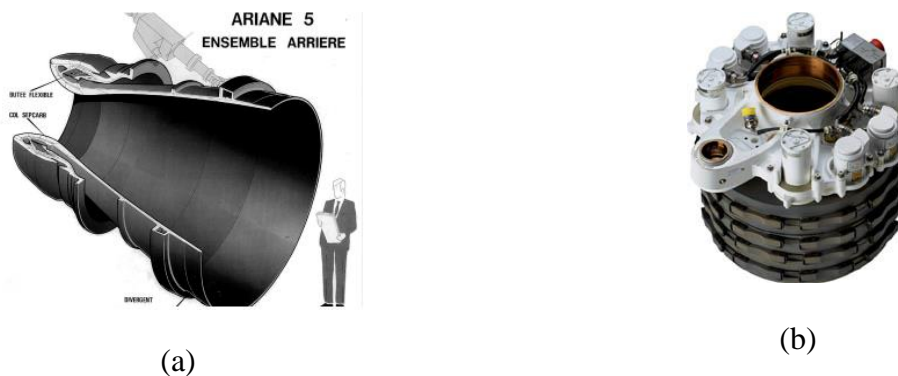


Figure 1 : (a) Ensemble arrière de la fusée Ariane 5 [1], (b) Frein de l'A340 [2].

Leur défaut majeur est lié à l'affinité du carbone vis-à-vis de l'oxygène, ce qui entraîne un phénomène d'oxydation dès 400°C. La dégradation du matériau se manifeste alors par une perte de matière, mais aussi par une chute des propriétés mécaniques. De manière générale, un composite C/C est constitué d'un renfort fibreux et d'une matrice. Ces deux éléments sont séparés par une interface, zone primordiale qui prend part au comportement globale du matériau. En effet, les interfaces fibre/matrice sont le point clé des C/C vis-à-vis de la résistance à l'oxydation, mais aussi du point de vue du comportement mécanique. Mieux comprendre la physico-chimie régissant cette zone semble alors nécessaire. De ce fait, il est envisagé dans cette étude d'apprendre à la maîtriser pour améliorer les performances des C/C. Ce premier chapitre bibliographique a pour objectif de mieux appréhender la problématique liée aux interfaces fibres/matrice dans les composites C/C. Il se compose de quatre parties, la première dans laquelle sont introduits les composites C/C, la seconde est consacrée à décrire l'importance du rôle et de la nature de l'interface fibre/matrice, alors que la troisième traite des différents procédés de traitements de surface possibles pour maîtriser la force interfaciale. La dernière partie évoque la caractérisation de la modification de surfaces des fibres de carbone en particulier la Chromatographie Gazeuse en phase Inverse.

1. Les composites Carbone/Carbone.

1.1. Généralités.

Les matériaux C/C sont constitués de fibres de carbone densifiées par du carbone (matrice), leur cohésion est assurée par une zone immatérielle appelé interface. Les fibres sont obtenues par pyrolyse de fibres organiques, c'est-à-dire à partir de précurseur tel que le Poly-Acrylo-Nitrile ou les Brais. La matrice peut être obtenue par différents procédés dont les deux principaux sont :

- la voie liquide impliquant des précurseurs organiques imprégnés puis pyrolysés,
- la voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration) utilisant des hydrocarbures

Chaque constituant d'un composite C/C ayant une structure proche de celle du graphite, il en possède alors toutes les qualités (d'excellentes propriétés thermomécaniques) mais aussi les défauts (faible résistance à l'oxydation). Le tableau 1 regroupe quelques propriétés du composite C/C SepCarb[®] proche de celui de l'étude [3].

ρ (g/cm³)	1,75
Module d'Young (GPa)	20/25
Résistance (MPa)	- Traction 45/80 - Compression 100 - Cisaillement 25/30
Coeff. dilatation thermique (1/K)	-1.10⁻⁶/-2.10⁻⁶

Tableau 1 : Propriétés du matériau composite SepCarb[®] [3].

Ces matériaux présentent aussi une bonne inertie chimique du fait de leur insensibilité à la plupart des réactifs chimiques (acides forts, agent réducteurs). De ce fait, il est possible de dire que la faible tenue à l'oxydation est la principale limite de ces matériaux. Il convient maintenant de s'intéresser plus en détails aux différents constituants des matériaux composites C/C.

1.2 Le renfort fibreux.

1.2.1. Les fibres ex-PAN.

Ce type de fibres est aujourd'hui largement utilisé notamment dans le domaine aéronautique du fait de leurs bonnes performances et de leurs faibles coûts. Elles font partie de la catégorie des carbones turbostratiques. En d'autres termes, ce sont des carbones synthétisés dont la structure est intermédiaire entre le carbone amorphe et le graphite.

Leur composition est faite de zones organisées formées de plans de graphène (cristallites), présentant des défauts atomiques (lacune, dislocations) ou d'empilements. La transformation des fibres polymères en fibres de carbone s'effectue en trois étapes :

- Entre 200 et 300°C, stabilisation sous atmosphère oxydante (air),
- De 700 à 1500°C, carbonisation sous atmosphère neutre (azote), les cristallites sont alors désordonnées et peu développées. Cette transformation s'accompagne d'une perte de masse et d'une réduction de diamètre de l'ordre de 50 %,
 - Lorsque l'orientation des cristallites le permet, il est possible de faire évoluer la structure par traitement thermique en une structure mieux organisée et ainsi les propriétés des fibres de carbone vers celles du graphite. Cette transformation est appelée graphitisation. Entre 1500 et 2000°C, les plans de graphène commencent à se lier entre eux par les bords, les derniers hétéroatomes sont alors éliminés. Entre 2000 et 2200°C, les défauts d'empilements disparaissent et au-delà de 2800°C, il n'y a plus d'évolution de structure. Les conséquences sont importantes au niveau des propriétés, la figure 2 [4], [5] illustre par exemple l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de graphitisation.

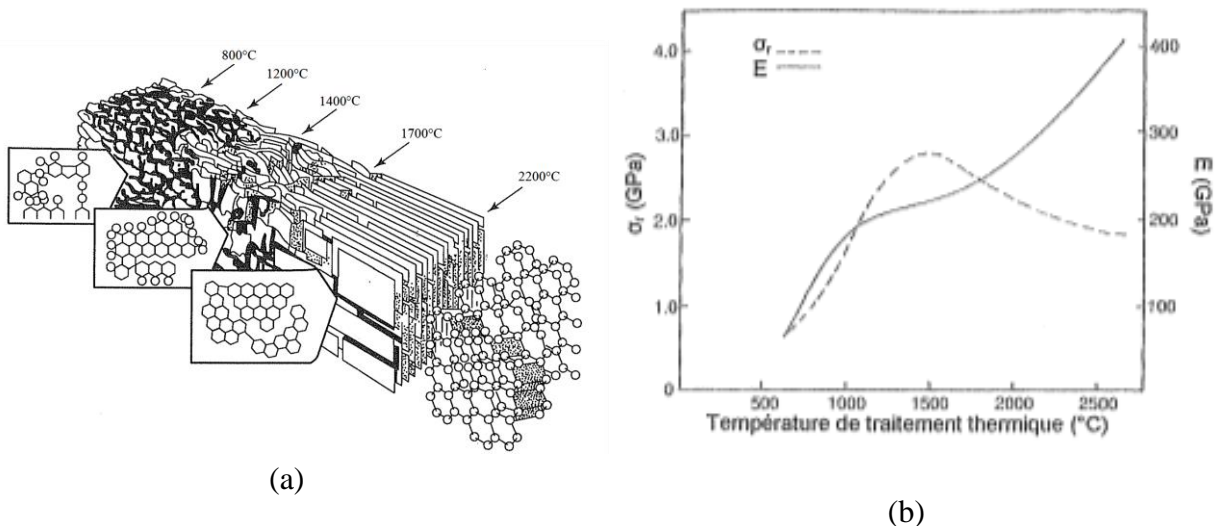


Figure 2 : (a) Evolution structurale en fonction de la température [4], (b) Propriétés mécaniques des fibres en fonction de la température de traitement thermique [5].

Il est possible de classer les fibres ex-PAN en trois catégories, en fonction de leur module d'élasticité qui croît avec la température du traitement final [5] :

- Low Modulus (LM), fibres à bas module (70 à 190 GPa),
- Intermediate Modulus (IM), fibres à module intermédiaire (190 à 280 GPa),
- High Modulus (HM), fibres à haut module (280 à 400 GPa).

Le tableau 2 [5] [6] regroupe quelques propriétés mécaniques et physico-chimiques de ces fibres.

	Fibre		
	LM	IM	HM
Masse volumique (g/cm³)	1,76	1,8	1,9
Diamètre (µm)	7	6	5
Module d'Young (GPa)	- axial	170	240
	- transverse	40	-
Contrainte à rupture (GPa)	3,3	4	2,4
Déformation à rupture (%)	1,4	1,7	0,6
Conductivité thermique (W/m.K)	8,5	-	70

Tableau 2 : Propriétés des fibres par catégories [5] [6].

Plusieurs auteurs [7], [8] ont établi différents modèles décrivant schématiquement la texture des fibres, ils sont regroupés à la figure 3.

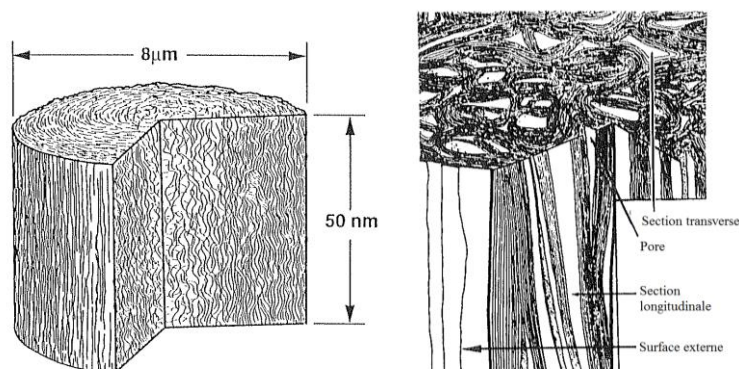


Figure 3 : Modèles représentatifs d'une fibre ex-PAN [7], [8].

Il est possible de dégager des tendances communes et notamment le fait que les plans de graphène de cœur et de surface de la fibre sont orientés de manière parallèle à celle-ci.

1.2.2. Les préformes.

L'arrangement des fibres va fortement influencer à la fois l'efficacité de la densification et les propriétés globales du composite, notamment son isotropie. Il est donc nécessaire de tenir compte des contraintes d'utilisations auxquelles le matériau sera soumis. Il existe des préformes tissées ou aiguilletées, ce sont ces dernières qui sont utilisées dans cette étude.

Ce type de texture est obtenu en alignant des fibres PAN préoxydées de façon à former des nappes unidirectionnelles. Par la suite, elles sont superposées avec un angle de 60° l'une par rapport à l'autre. La nappe initiale est maintenue en tension suivant la direction \vec{x} alors que la nappe suivante est placée au dessus et pliée en bout, cette opération est répétée jusqu'à obtenir l'épaisseur souhaitée.

La figure 4 illustre ce processus de fabrication. Pour terminer ces nappes sont aiguilletées, c'est-à-dire qu'elles sont traversées perpendiculairement par des aiguilles qui vont entraîner des fibres dans la direction \vec{z} . Ce type de préformes porte le nom de Novoltex® [9].

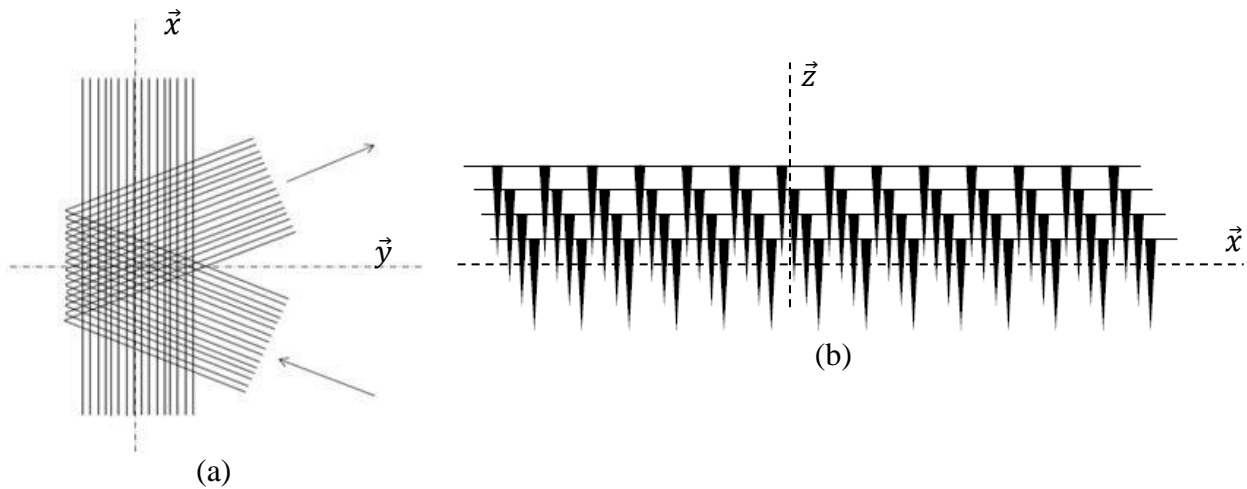


Figure 4 : (a) Schéma de superposition des nappes, (b) schéma de l'aiguilletage [9].

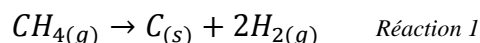
La réalisation des préformes est effectuée sur des fibres non carbonisées, afin que ces préformes conservent une certaine souplesse et éviter ainsi tout endommagement. Après carbonisation, les textures présentent une porosité de l'ordre de 75% et un espacement moyen entre fibre de 6 μm (stade I0). Elles sont alors aptes à subir l'étape de densification.

1.3. Matrice de carbone.

Une distinction entre les procédés de densification par voie gazeuse et ceux par voie liquide doit être effectuée. Le premier est la technique la plus souvent privilégiée, permettant d'obtenir des matériaux composites aux propriétés plus reproductibles que ceux élaborés par voie liquide. Ceci malgré qu'il est plus lent et plus coûteux. Il est utile de noter que la I-CVI (Isotherme, Isobare Chemical Vapor Infiltration) est la technique de densification la plus utilisée industriellement du fait de sa grande flexibilité.

Son principe est relativement simple et similaire à la CVD (Chemical Vapor Deposition). Il consiste à mettre un gaz précurseur en contact avec un substrat chaud (préforme entre 950 et 1100°C) pour provoquer une réaction chimique (craquage), le tout à l'intérieur d'un four à parois chaudes (réacteur) à pression et température constantes.

Un produit solide carboné est ainsi obtenu sous forme de film, appelé pyrocarbone (PyC). Le méthane est le gaz le plus couramment utilisé dans ce procédé du fait de sa facilité d'approvisionnement et de son bon taux de diffusion dans la préforme. La réaction simplifiée de craquage est la suivante :



Comme pour tous procédés de dépôts en phase vapeur, il est possible de décomposer la I-CVI en 4 étapes :

1. Introduction du gaz précurseur dans le réacteur en imposant un flux de diffusion vers le substrat,
2. Formation des espèces réactives par décomposition du précurseur,
3. Réaction de surface,
4. Evacuation des sous-produits de réaction.

L'approche cinétique de dépôt (étape 2 et 3) est complexe, et dépend de nombreux paramètres tels que la température, la pression et l'architecture de la préforme. Lors de la densification il est nécessaire de trouver le juste équilibre entre diffusion du gaz au sein des pores de la préforme et réaction chimique à la surface des fibres. En effet, lorsque le système est trop réactif les pores vont se boucher en entrée empêchant le gaz de diffuser. Ceci a pour conséquence une porosité résiduelle du matériau final importante.

De ce fait, il est nécessaire de favoriser un régime diffusionnel (diminution de la vitesse de réaction) en utilisant des températures relativement basses (1000°C) et de faibles pressions (quelques kPa). Le temps de traitement est alors augmenté. Ce phénomène est décrit à la figure 5 [10]

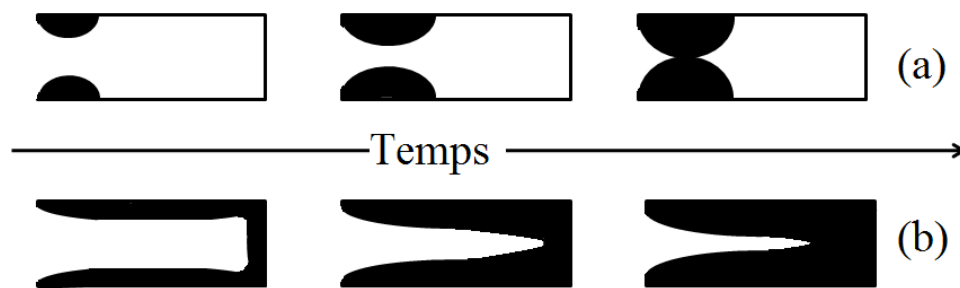


Figure 5 : Etapes de densification, (a) vitesse de réaction (v_r) > vitesse de diffusion (v_d), (b) $v_r < v_d$ [10].

Il est possible de distinguer deux stades de densification :

- Stade I1, une première couche de PyC a été déposée, la porosité dans le matériau est de l'ordre de 30%.
- Stade I2, matériau au stade final, la porosité résiduelle est de l'ordre de 10 à 15%.

Il existe différents types de pyrocarbones, qu'il est possible de regrouper en trois catégories différenciées par un degré d'anisotropie croissant :

- Laminaire Isotrope (PyC ISO), orientation aléatoire des plans de graphène.
- Laminaire Lisse (PyC LL), des défauts perturbent encore l'organisation des plans de graphène
- Laminaire Rugueux (PyC LR), les plans de graphène sont parallèles à la surface des fibres (Pyrocarbone de l'étude).

Les constituants d'un matériau composite C/C ayant été présentés, il convient maintenant de s'intéresser à l'interface, zone primordiale de ces matériaux dont dépend leur endommagement.

2. L'interface fibre/matrice dans les Carbone/Carbone.

L'architecture des matériaux composites, c'est-à-dire la présence des fibres et de la matrice qui sont deux composants distincts induit une zone de contact. Cet endroit particulier du matériau peut être défini comme une zone d'échange d'interactions physico-chimiques entre les fibres et la matrice, le tout se manifestant par une force de liaison. L'intensité de cette dernière caractérise l'adhésion entre fibre et matrice et est primordiale dans l'intégrité du matériau tant d'un point de vue mécanique que chimique.

Il est nécessaire de faire la distinction entre l'interface qui est une zone immatérielle entre la fibre et la matrice de l'interphase qui est une fine couche continue qui se trouve dans la zone interfaciale.

2.1. Rôle des interfaces dans les composites C/C.

2.1.1. Impact sur les propriétés mécaniques.

A cause de sa souplesse, la matrice d'un C/C participe très peu à la ténacité du matériau (E négligeable devant celui des fibres). Ces matériaux sont alors qualifiés de composites inverses. En considérant une sollicitation en traction, l'endommagement d'un composite C/C multidirectionnel stratifié ou tissé est de type élastique endommageable [11], [12]. Il se manifeste par l'apparition de fissures matricielles se déplaçant perpendiculairement à la direction de sollicitation et se propageant jusqu'à la zone interfaciale. Cet endommagement est imposé par la structure du renfort et a lieu selon une hiérarchie en 3 étapes correspondant à un seuil de déformation précis. Le passage de l'une à l'autre ne s'effectue que si la précédente est terminée. Le premier (mode a) apparaît au sein des fils, le second (mode b) se poursuit dans les zones interfils et le dernier (mode c) se termine par l'apparition de nouvelles fissures matricielles. La figure 6 [12] illustre ces différents modes d'endommagement.

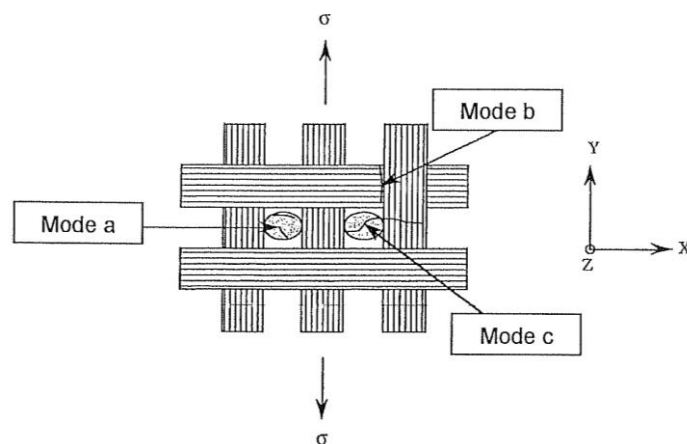


Figure 6 : les différents modes d'endommagement [12].

Dans le cas des fibres longitudinales (parallèle à l'axe de sollicitations), il en découle deux phénomènes impliquant la force de la liaison interfaciale [13], [14] :

- Le premier est la décohésion (phase statique) entre la fibre et la matrice, caractérisée par une contrainte et une énergie de décohésion (σ_d , Γ_d),
- Le second correspond au transfert des efforts repris par les fibres. En d'autres termes, il s'agit du frottement de la fibre dans la matrice, défini par une contrainte de frottement, contrainte de cisaillement interfacial (τ_c). La résistance au mouvement est susceptible de diminuer au cours de la sollicitation du fait de l'abrasion des surfaces [15], [16]. De ce fait, il est possible de dire que l'endommagement de l'interface se propage le long de la fibre [14]. La figure 7, [17] représente ce type d'endommagement. En ce qui concerne les fibres transverses (parallèles à la fissure créée), il y a décohésion mais pas de frottement. Ces fibres ont donc un impact limité sur le comportement du matériau lors d'une sollicitation longitudinale.

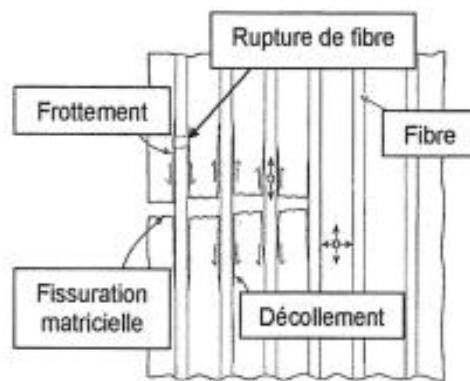


Figure 7 : Mode d'endommagement (fibres longitudinales) [17].

La force de la liaison interfaciale est donc un paramètre clé qui a une influence sur l'endommagement du composite C/C et donc sur ses propriétés mécaniques.

Il est possible de distinguer différents matériaux en fonction de l'intensité de leurs liaisons fibre/matrice [18], [19].

- Classe 1, pour une liaison faible l'endommagement de l'interface demande peu d'énergie, induisant un faible transfert d'effort. Par conséquent, le matériau s'endommage par multiplication des fissures matricielles et donc une augmentation de la décohésion interfaciale jusqu'à ce qu'elle soit totale. Les fibres supportent alors toute la charge gouvernant ainsi les propriétés du composite. L'allure de la courbe contrainte-déformation ($\sigma = f(\epsilon)$) est caractéristique, c'est-à-dire qu'il y a présence d'une inflexion dans le domaine plastique correspondant à la décohésion complète des fibres de la matrice.

- Classe 2, dans le cas d'une liaison modérée le glissement de la fibre dans la gaine matricielle est limité à une certaine longueur. En d'autres termes, la décohésion demande plus d'énergie que la rupture des fibres. Il y a alors rechargement de la matrice (pas de décohésion complète), c'est-à-dire que la charge est en permanence supportée par les fibres et la matrice. L'allure de la courbe $\sigma = f(\epsilon)$ ne présente pas d'inflexion dans le domaine plastique.

- Classe 3, pour la liaison forte la décohésion demande plus d'énergie que la rupture globale du matériau. En effet, la propagation d'une fissure matricielle entraîne la rupture des fibres.

Le matériau présente alors un comportement fragile qui se retrouve sur la courbe $\sigma = f(\epsilon)$ par l'absence de domaine plastique. Les figures 8 et 9 illustrent les comportements des trois classes de matériaux [6]

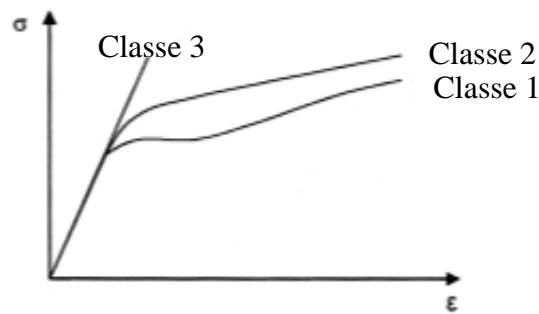


Figure 8 : Courbes contrainte = f (déformation) des matériaux composites en fonction de leur liaison interfaciale [6].

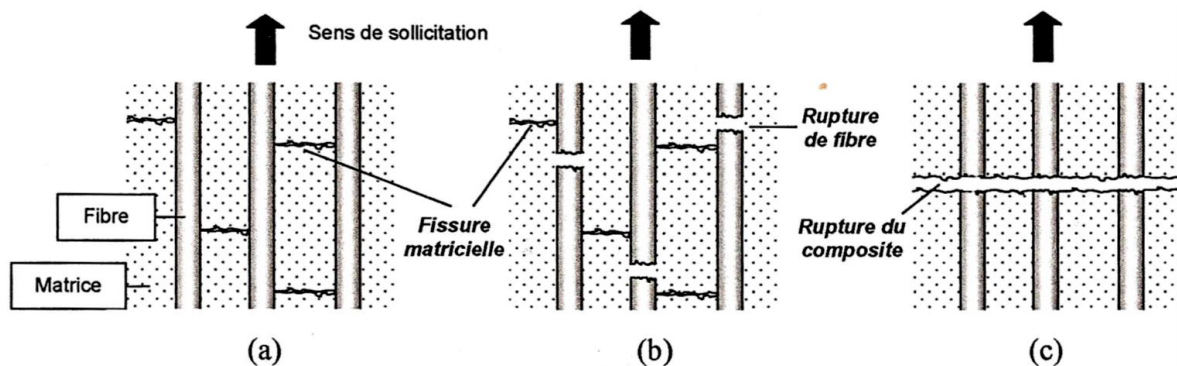


Figure 9 : Représentation schématisée du comportement en traction des C/C avec (a) une liaison de classe 1, (b) une liaison de classe 2 et (c) une liaison de classe 3 [6].

2.1.2. Impact sur la résistance à l'oxydation.

De par leur nature chimique les composites C/C sont sensibles à l'oxydation dès 400°C. En effet c'est à partir de cette température que la gazéification du carbone débute puis augmente exponentiellement [5]. Certains auteurs tels que Savage ont donc étudié l'effet de la température sur l'oxydation des composites C/C. La figure 10 [5] illustre ce type d'étude, en montrant le suivi de la perte de masse (en %) en fonction du temps, durant l'oxydation sous air de composites C/C à diverses températures.

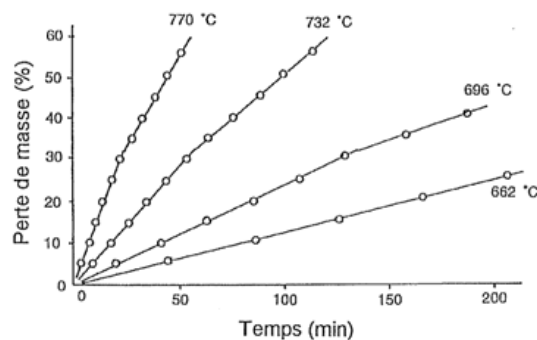


Figure 10 : Suivi de l'oxydation d'un C/C dans l'air en fonction de la température [5].

L'oxydation des composites C/C a lieu principalement aux zones de faible cohésion où les gaz peuvent pénétrer facilement, c'est-à-dire à l'interface fibre/matrice [20]. L'attaque de l'interface est alors à la fois perpendiculaire et parallèle à l'axe des fibres. Cependant, différents facteurs comme l'élément du composite attaqué, le degré d'organisation du carbone et la température vont avoir un impact sur la résistance de l'interface. Par exemple, pour une oxydation à 600°C l'attaque sera uniforme sur le matériau, tandis qu'à 800°C l'oxydation s'effectue surtout en surface et induit une décohésion ainsi qu'une forme particulière des fibres appelée pointe de crayon [20]. La figure 11 illustre ce phénomène.

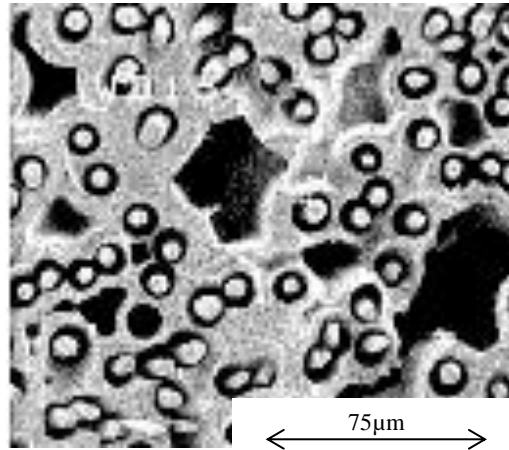


Figure 11 : Composite C/C oxydé sous air sec à 800°C [20].

Par conséquent, il est possible de dire que l'oxydation du matériau engendre une modification microstructurale de l'interface ainsi qu'une perte de masse du matériau. Il se présente alors deux cas :

- la liaison initiale est faible, la dégradation du matériau est rapide
- La liaison initiale est forte, la dégradation du matériau est modérée

La figure 12 illustre ces phénomènes [21] :

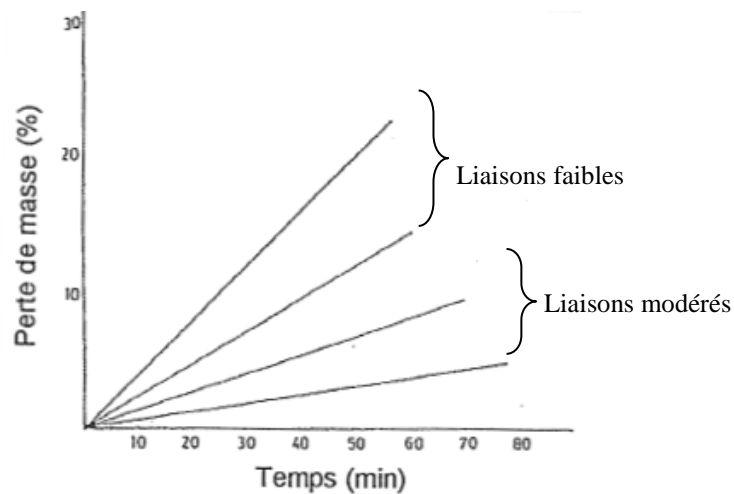


Figure 12 : Courbes perte de masse = $f(\text{temps})$ de composites C/C pour différentes liaisons interfaciales [21].

2.2. Facteurs influents sur la force de la liaison interfaciale.

L'interface fibre/matrice et plus particulièrement la force de la liaison fibre/matrice est le paramètre régissant le comportement mécanique et chimique des composites C/C. Il est alors très intéressant de maîtriser cette force. Son intensité dépend des capacités d'interactions entre les fibres et la matrice :

- Capacité d'interactions chimiques (pontage chimique uniquement démontré dans le cas d'une densification par voie liquide),
- Capacité d'interactions physiques (ancrage mécanique),
- Du mode d'élaboration (contraintes résiduelles d'ordre thermique lors de la densification voie gazeuse).

La figure 13, [6] représente ces différents facteurs.

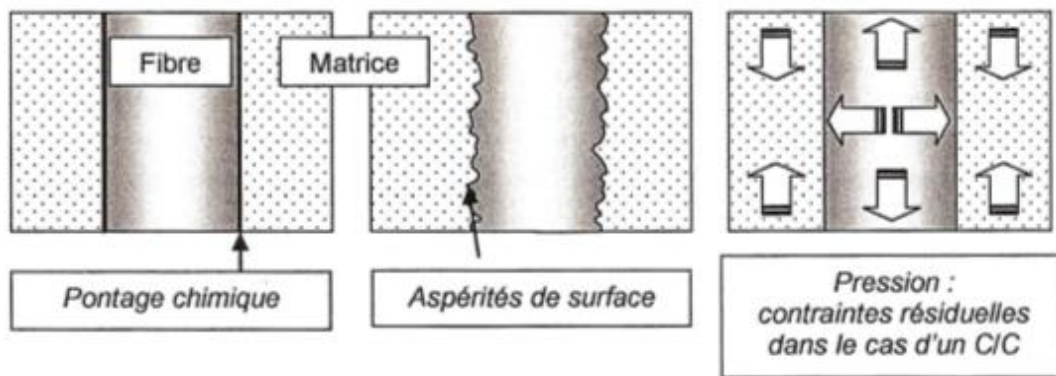


Figure 13 : Les différents facteurs d'adhérence entre fibres et matrice [6].

- *Physico-chimie de la surface des fibres.*

Les interactions chimiques de surface des fibres de carbone sont liées à celles des atomes de surface assimilables à des sites actifs avec une anisotropie structurale induisant une réactivité hétérogène. En d'autres termes, il existe des sites actifs d'énergies différentes induisant des comportements différents vis-à-vis du milieu environnant. Il est possible d'en considérer deux types :

- les plus réactifs appelés carbones de bords de plans qui regroupent les atomes de carbones des faces zigzag et fauteuils (figure 14, [22]), les défauts atomiques des cristallites (lacunes, dislocations) ainsi que les zones de carbone désorganisé. La forte réactivité des atomes de bords s'explique par la possession d'un électron non apparié.
- Les moins réactifs appelés carbones basaux qui sont les atomes de milieu de plan.

De ce fait, plus un carbone turbostratique sera graphitisé (structure proche de celle du graphite), et moins il sera réactif (diminution du nombre de carbones de bord de plan).

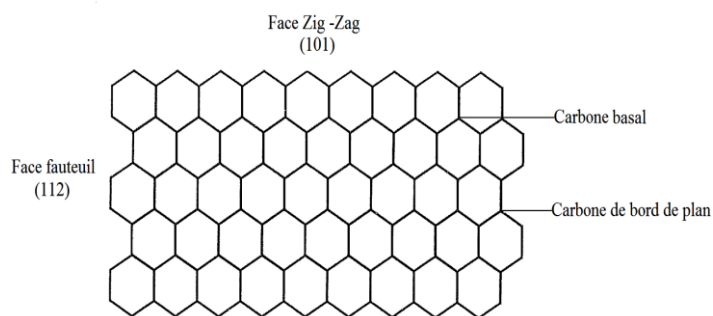


Figure 14 : Illustration des faces zig-zag et fauteuil d'un plan de graphène [22].

Lorsqu'un atome de carbone est gazéifié, une liaison de forte énergie (sites actifs) est laissée libre à la surface et est susceptible d'engager une liaison avec l'oxygène (forte affinité avec ce dernier), formant ainsi des complexes oxygénés (fonctions de surface) [23]–[26]. La figure 15 reprend les principales fonctions oxygénées qu'il est possible de former, leurs températures de désorption ($T^{\circ}_{\text{dés}}$) et les gaz associés.

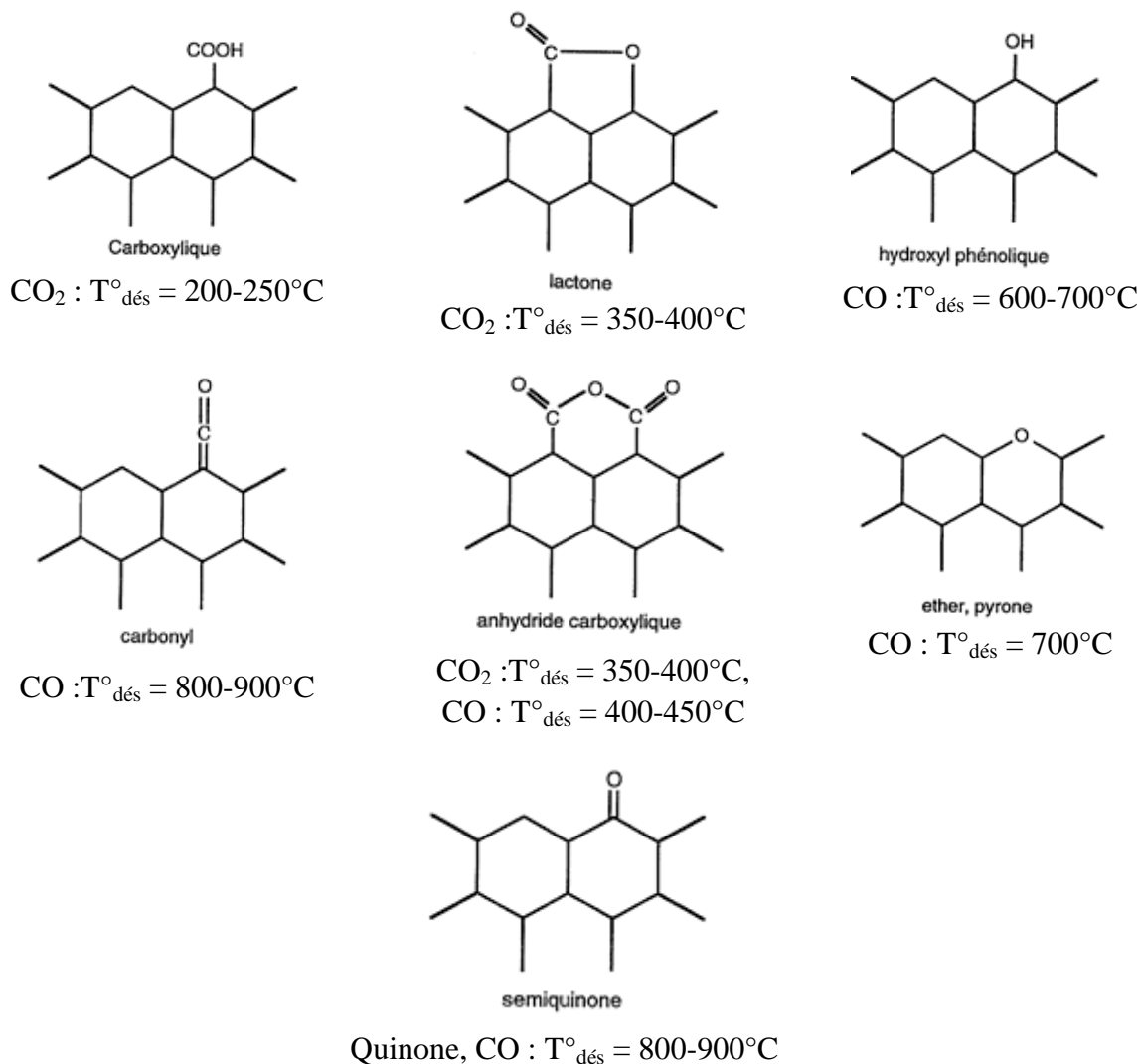


Figure 15 : Complexes oxygénés de surface et leurs températures de désorption [23]–[26].

La présence de ces composés modifie les propriétés physico-chimiques (la réactivité) de la surface des fibres de carbone et va donc jouer un rôle important dans la force de la liaison fibre/matrice. Néanmoins, l'influence de cette réactivité de surface sur la force de la liaison interfacial n'a été montrée que sur les composites C/C densifiés par voie liquide. En effet, pour ce type de matériaux les interactions entre ces composés polaires et la matrice permettent de renforcer l'adhésion entre fibre et matrice, lorsque cette dernière est à l'état de précurseur. En d'autres termes, il y a pontage chimique entre les fibres et la matrice [27]. Il est montré [28] que la quantité de groupements phénoliques a une influence sur le renforcement interfacial dans le cas d'un traitement de surface voie humide (oxydation anodique). Lors d'une densification par voie gazeuse ($T \approx 1000^\circ\text{C}$), l'ensemble des fonctions oxygénées est évacué et laisse des sites actifs pouvant être des sites privilégiés pour la croissance du PyC.

En ce qui concerne les capacités d'interactions physique, il est aisé de comprendre que la rugosité de surface des fibres permet de favoriser un ancrage mécanique de n'importe quelle matrice. Cette topologie particulière est obtenue par consommation du carbone induit par des procédés de traitement de surface oxydants.

- *Mode d'élaboration, les contraintes thermiques résiduelles.*

L'obtention d'une matrice par I-CVI s'effectue à haute température et permet d'obtenir des liaisons interfaciales plus fortes que celles obtenues par voie liquide, du fait de la construction de la matrice atome par atome [5]. Cependant, les fibres et la matrice ont un comportement différent vis-à-vis de la température. Les coefficients de dilatation sont très différents, induisant ainsi des Contraintes Thermiques Résiduelles (CTR) générées par le refroidissement du composite. Les CTR sont à l'origine d'un endommagement initial du matériau, de la rupture de la liaison fibre/matrice et du début de frottement des fibres dans la gaine matricielle.

		Fibre	Matrice
Coefficient de dilatation thermique 10^{-6} (1/K)	- Radial	7	28
	- Longitudinal	0	-1
	- Circonférentiel	7	-1

Tableau 3 : Propriétés thermiques des fibres et de la matrice [11].

La maîtrise de la force de la liaison interfaciale est un élément important pour contrôler les propriétés globales des C/C. Pour cela, il est utile de s'intéresser à la modification contrôlée des propriétés de surface des fibres de carbone avant densification par voie gazeuse.

3. Modification de la surface des fibres.

De nombreux traitements de surface des fibres de carbone sont utilisés industriellement afin de moduler les propriétés de surface de ces dernières, notamment pour la fabrication de composites fibres de carbone/matrice organique. Il est possible de les regrouper en deux catégories :

- les traitements oxydants qui sont des procédés entraînant une modification de surface,
- les revêtements de surface qui permettent la création d'interphase, c'est-à-dire qu'ils font intervenir les propriétés d'éléments autres que le carbone.

Cette troisième partie a pour objectif de présenter de manière globale plusieurs procédés de traitements de surface oxydant et les modifications de surface qui ont pu être observées. Ainsi, il est possible de différencier les traitements de surface oxydants des fibres en deux sous-catégories. Elles sont présentées à la figure 16.

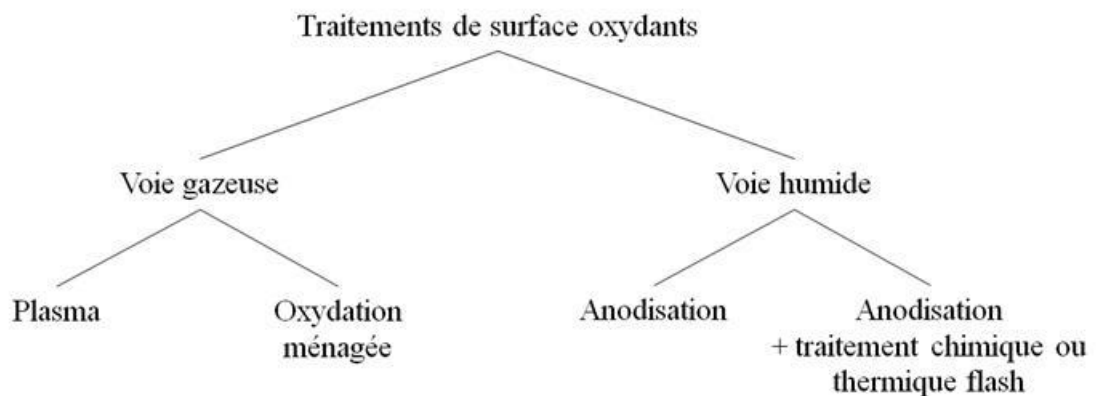


Figure 16 : Catégories de traitements de surface oxydants.

- La particularité des traitements par voie gazeuse se trouve dans la nature de l'atmosphère utilisée. Il est possible d'exposer les fibres à des mélanges gazeux ionisés ou non ionisés, afin de réaliser respectivement un traitement par plasma ou par oxydation ménagée.

- Pour les traitements par voie humide, le procédé permettant la modification de surface des fibres de carbone est l'anodisation. Les fibres sont immergées dans un bain acide ou basique (H_2SO_4 , NaOH ...) et constitue l'anode d'un système électrolytique. Cette technique peut être complétée par un traitement chimique ou par une montée rapide en température dans le but de créer une topographie de surface des fibres particulière.

3.1. Voie gazeuse.

3.1.1. Plasma à pression atmosphérique, traitement Corona.

Le procédé Corona ou décharge couronne, est un procédé de traitement de surface plasma à pression atmosphérique, couramment utilisé pour l'augmentation de l'énergie de surface des polymères [29], [30].

Cette technique se classe dans la catégorie des plasmas hors équilibre local thermodynamique, dits plasmas froids (la température des lourds (ions) est inférieure à celle des électrons).

De ce fait, les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds sont seulement excitatrices et/ou ionisantes. Il y a donc création d'espèces chimiquement réactives.

Le plasma s'initie lorsqu'un courant pulsé passe entre une anode (matériaux à traiter) et une cathode séparées d'un gaz (air, He...). Cet apport d'énergie associé à une faible fréquence d'excitation crée alors une décharge lumineuse entre les électrodes.

Il génère aussi des micro-arcs appelés streamers, front mouvant d'électrons très énergétiques qui se termine par une queue d'électrons de plus basse énergie perpendiculaire à la surface des électrodes. La figure 17 illustre un dispositif de traitement Corona.

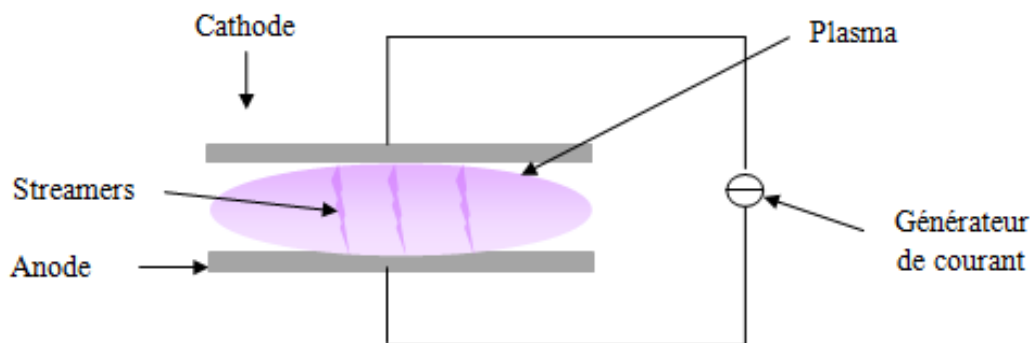


Figure 17 : Dispositif corona classique, plan/plan.

Dans cette configuration, le traitement se fait de manière inhomogène. En effet, les streamers s'initient toujours aux endroits de défauts présents à la surface du matériau.

Afin de palier à ce problème, le dispositif de Décharge par Barrière Diélectrique (DBD) a été développé et est très similaire au dispositif classique. Il consiste à recouvrir l'une des deux électrodes d'un matériau diélectrique (polymère, verre), ayant pour conséquence l'accumulation des électrons sur l'électrode recouverte. De cette façon, la répartition des streamers devient aléatoire à la surface du diélectrique et donc du matériau, induisant ainsi un traitement homogène.

La littérature [35], [37] fait état de modifications physico-chimiques intéressantes de la surface de fibres ex-PAN dans des plasmas d'air :

- L'augmentation de la quantité de fonctions oxygénées à la surface des fibres (action des espèces réactives du plasma), mise en évidence par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).

- La création d'une topologie de surface particulière avec augmentation de la valeur de la rugosité moyenne arithmétique (Ra) est observée au Microscope à Force Atomique (AFM). Ceci pouvant être attribué à la présence des streamers.
- La spectroscopie RAMAN permet de constater un degré d'organisation du carbone moins important.

Le mode d'attaque des fibres semble alors équivalent à celui obtenu par Fukunaga [34] dans des plasmas d'air à basse pression sur des fibres ex-BRAI, c'est-à-dire création de nouveaux carbones de bord de plan (ex-C basaux). La figure 18 présente ce mécanisme.

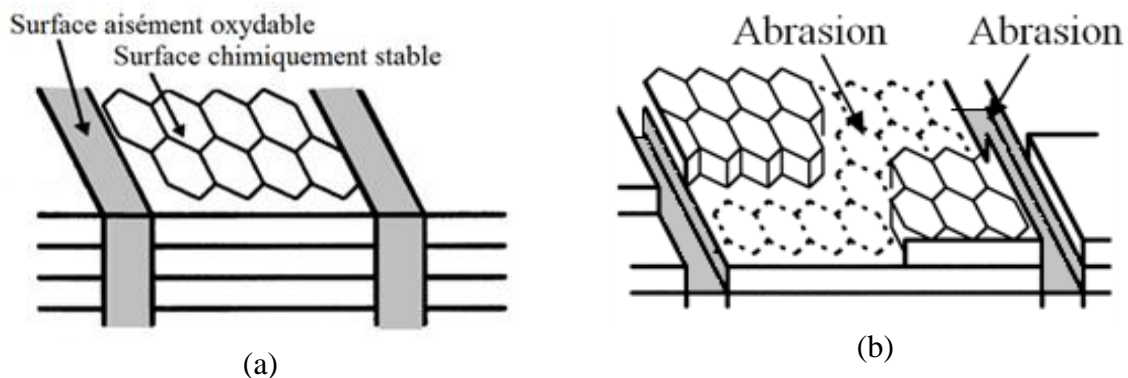


Figure 18 : Modèle d'abrasion par plasma, (a) avant traitement, (b) après traitement [34].

Il semble possible d'augmenter l'aire de surface active des fibres de carbone. De ce fait, les traitements par plasma peuvent être un procédé efficace afin de moduler la liaison fibre/matrice et donc d'augmenter la force de celle-ci.

3.1.2. Oxydation ménagée.

De manière générale, l'oxydation sous air sec des matériaux carbonés a fait l'objet de nombreuses études notamment d'un point de vue cinétique [35]–[37], permettant ainsi d'établir un mécanisme d'attaque où l'oxydation a lieu préférentiellement sur les sites actifs déjà présents à la surface des fibres. La figure 19 illustre ce dernier point et les réactions primaires d'oxydation.

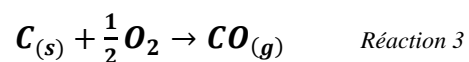
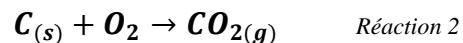
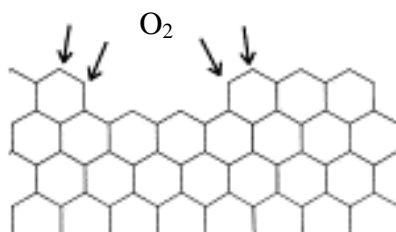
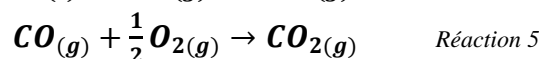
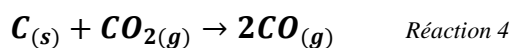


Figure 19 : Mécanisme d'attaque sous air sec.

Des réactions complémentaires peuvent participer au processus d'oxydation :



Il est nécessaire de noter que la réactivité des fibres de carbone ne dépend pas uniquement de leurs structures cristallographiques (cf. § 2.2.). En effet, la température est un facteur important. En fonction de cette dernière et à partir du diagramme d'Arrhénius, Walker [35] a montré l'existence de trois zones distinctes :

- Zone 1 : régime chimique, l'oxydation est uniquement régie par la réactivité intrinsèque des atomes de carbone présents à la surface des fibres.
- Zone 2 : régime mixte réactif, la diffusion au sein des pores s'additionne au phénomène du régime 1.
- Zone 3 : régime diffusionnel, à très haute température la vitesse d'oxydation est uniquement gouvernée par l'écoulement des gaz réactifs à la surface des fibres.

La figure 20 illustre ces différents régimes.

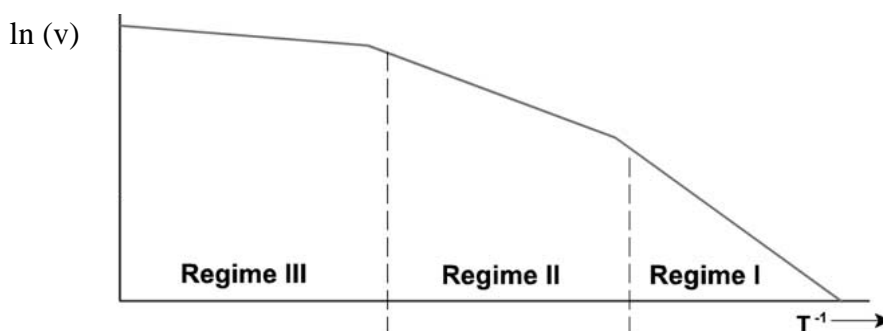
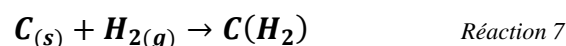
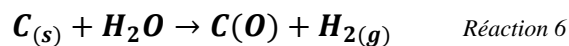
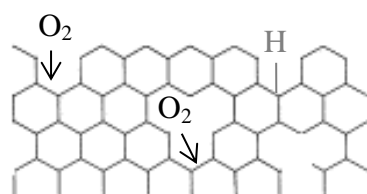


Figure 20 : Diagramme d'Arrhénius avec les différents régimes d'oxydation.

En régime chimique, sous air sec et sur fibres de carbone ex-PAN, Fitzer [38] observe une augmentation de la proportion de fonctions de surface, notamment de type acide. De plus, il montre l'influence de ce type de composé oxygéné sur le renforcement de la liaison interfaciale, lors d'une densification avec une matrice organique. Cependant, la variation du temps de traitement montre que les propriétés mécaniques des fibres diminuent très rapidement du fait de leur importante dégradation. Le même constat a été observé dans le cadre de travaux de thèse réalisés au LCTS [10]. Le traitement de surface sous air sec des fibres de carbone ne semble pas adapté pour des applications dont l'intégrité des fibres doit être conservée.

Lors de l'utilisation d'une atmosphère humide (mélange O_2 , N_2 , H_2O), la bibliographie [39] [40] fait état d'une possible inhibition par l'eau des sites actifs déjà présents à la surface des fibres. Ceci semble avoir pour conséquence de limiter la diminution des propriétés mécaniques des fibres [10] et la création de nouveaux carbones de bord de plan (ex-C basaux). Le mécanisme d'attaque proposé pour ce type d'atmosphère est présenté à la figure 21.



$C(O)$: sites actifs engagés avec un oxygène

$C(H_2)$: sites actifs occupés par H_2

Figure 21 : Mécanisme d'attaque sous air humide.

Le traitement sous atmosphère humide semble être le mieux adapté pour la modulation de la surface des fibres de carbone. De ce fait, ce procédé apparaît adéquat pour moduler la force de la liaison entre fibre et matrice.

3.2. Voie humide.

3.2.1. Oxydation anodique.

L'oxydation anodique est couramment employée dans l'industrie aéronautique comme procédé de conversion des surfaces d'aluminium. La pièce à traiter constitue alors l'anode (borne positive) du système électrolytique. Ainsi, l'oxygène naissant à la surface de cette électrode réagit avec l'aluminium pour former un oxyde. Il est alors obtenu une couche d'alumine aux propriétés globales supérieures à celle de la couche native. Sachant que les fibres de carbone sont conductrices électriquement, ce procédé peut être appliqué.

De nombreuses études [41]–[45] dont l'objectif est d'étudier les différences de modification de surface des fibres notamment en fonction de l'électrolyte ($NaOH$, $NaHCO_3$, H_2SO_4 ...) ont été effectuées. Des analyses RAMAN et XPS révèlent l'existence d'un désordre graphitique et une proportion de fonctions oxygénées plus importante dans le cas d'un bain de H_2SO_4 que dans celui d'un bain de $NaOH$. Il semble alors possible de créer de nouveaux carbones de bord de plan (ex-C basaux) avec ce procédé.

Fukunaga [44], complète ces observations en montrant dans le cas de l'utilisation d'un bain de NH_4HCO_3 qu'il n'y a pas de variation de l'organisation du carbone en surface de fibre. Il propose alors que le mécanisme d'attaque, illustré à la figure 22, s'effectue uniquement au niveau des sites actifs déjà présents à la surface des fibres.

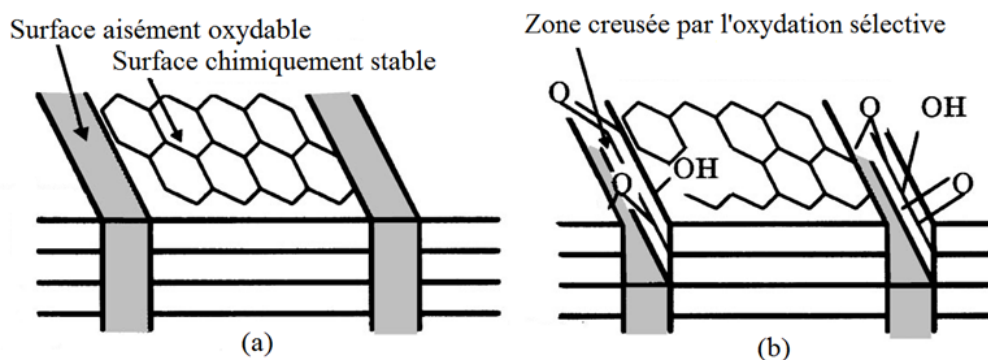


Figure 22 : Modèle d'abrasion par oxydation anodique : (a) avant traitement, (b) après traitement [44].

De plus, Bismarck [43] montre pour l'utilisation d'un bain de KNO_3/KOH que les composés majoritairement formés sont des fonctions oxygénées de nature carboxyle. Ce même auteur met en évidence le lien entre l'augmentation de la teneur en oxygène et celle de l'énergie de surface des fibres.

La modification des paramètres tension et durée de traitement entraîne d'importantes variations de la fonctionnalisation et de la morphologie de surface. En effet, une importante dégradation allant jusqu'au pelage de la surface des fibres est constatée lorsque le temps de traitement augmente. La figure 23, montre cette topographie particulière.

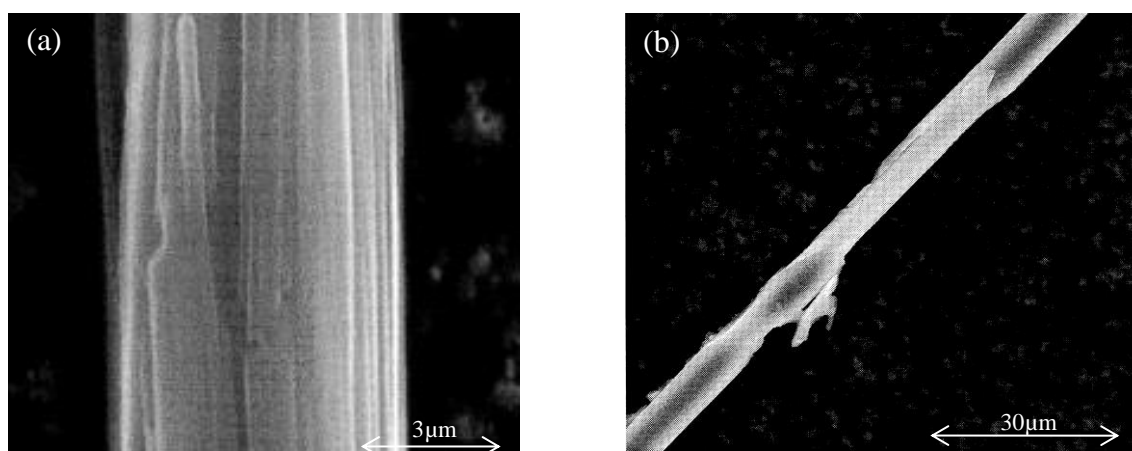


Figure 23 : Fibre pelée après anodisation pendant (a) 15 minutes, (b) 30 minutes dans KNO_3/KOH [43].

Du fait des nombreuses modifications de surfaces des fibres qu'il est possible d'obtenir en faisant varier des paramètres tels que la densité de courant, la nature de l'électrolyte et le temps de traitement qui sont facilement maîtrisables, ce procédé semble intéressant.

3.2.2. Intercalation suivie d'un post-traitement

Il est bien connu que les atomes de carbone au sein d'une couche de graphène sont fortement liés par des liaisons covalentes de types σ et π . La figure 24 en montre une illustration [46].

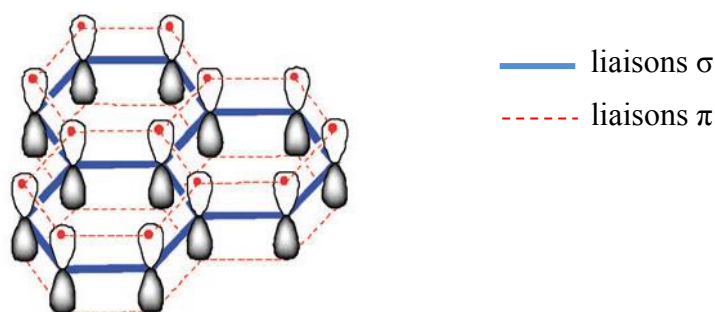


Figure 24 : Liaisons chimique dans un plan de graphène [46].

Les électrons impliqués dans les liaisons π sont très mobiles ce qui implique que le graphite peut servir de donneur ou d'accepteur d'électrons vis-à-vis d'autres atomes ou ions. De ce fait, des composés peuvent pénétrer entre les feuillets de graphène et former ce qu'il est possible d'appeler des composés d'intercalation du graphite (CIG) [47]. Ce phénomène d'intercalation permet notamment d'augmenter la conductivité électrique des structures graphitiques.

Cet événement peut être obtenu par simple oxydation chimique, comme par exemple le chauffage du graphite dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique mais aussi par oxydation anodique.

Un traitement post intercalation, chimique ou thermique peut être effectué pour faire réagir les CIG et obtenir une modification structurale particulière des structures graphitiques due à l'écartement des plans de graphène. Par exemple, l'intercalation dans un nanotube de carbone [48] d'un métal alcalin tel que le potassium suivi d'une réaction chimique avec de l'éthanol permet d'obtenir des nano-feuillets comme illustré à la figure 25.

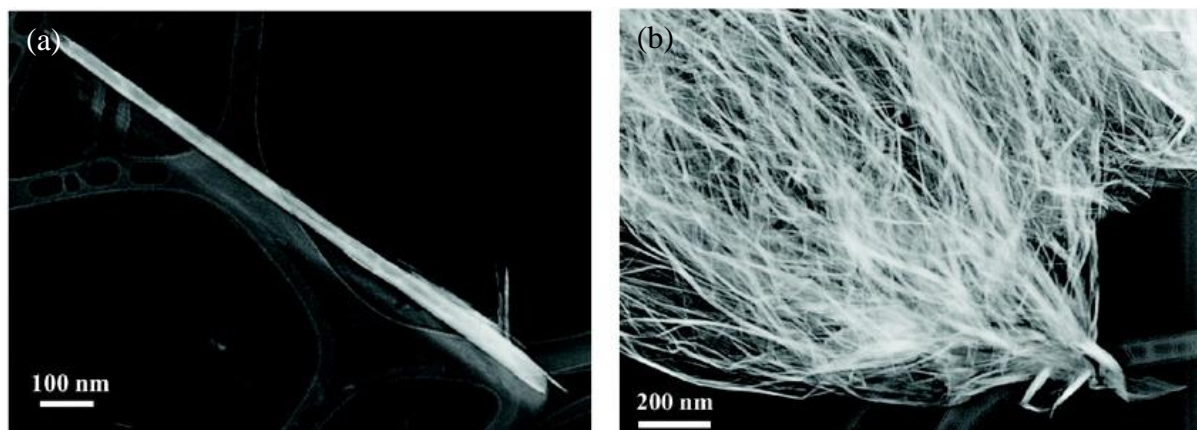


Figure 25 : Nanotube de carbone, (a) après intercalation, (b) après intercalation et réaction avec l'éthanol [48].

En synthétisant des composés d'intercalation grâce à un système électrochimique, il semble possible de les faire réagir thermiquement, en effectuant une rapide montée en température. Ce choc thermique a pour conséquence un brusque changement de volume des CIG entraînant l'écartement des plans de graphène [49].

Dans ses travaux Toyoda [50] montre qu'il est possible d'appliquer ce procédé d'intercalation/choc thermique sur des fibres de carbone ex-BRAI et ex-PAN à partir d'acide nitrique. Le même comportement est observable avec de l'acide sulfurique uniquement sur des fibres ex-BRAI comme le montre la figure 26. Il est aussi évoqué que le comportement des fibres vis-à-vis de ce procédé dépend fortement de leurs organisations.

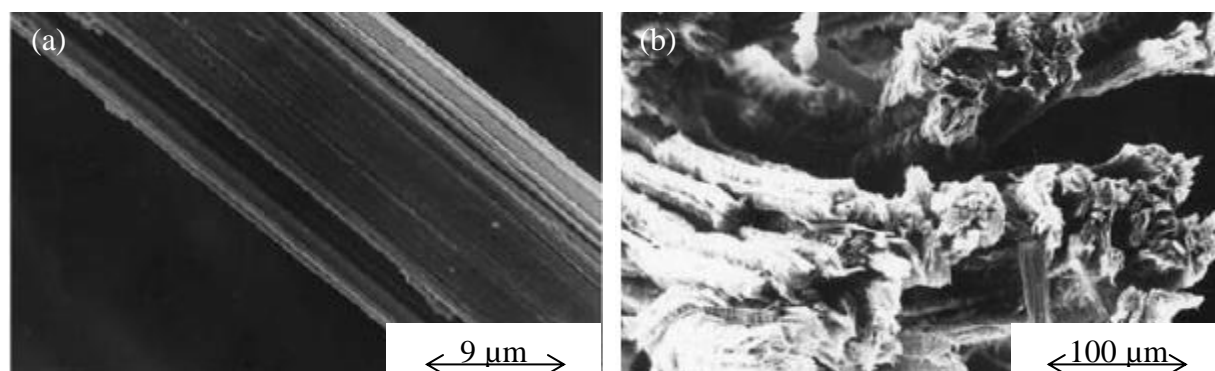


Figure 26 : Fibres de carbone ex-BRAI, (a) après anodisation (230g/l de H_2SO_4), (b) après anodisation et exfoliation [50].

La dégradation importante des fibres observée sur la figure 26 va entraîner une diminution des propriétés mécaniques de ces dernières impliquant une chute des propriétés globales du matériau composite. Néanmoins, il semble intéressant de chercher à maîtriser ce procédé afin d'obtenir le même type de topographie à la sub-surface des fibres pour ensuite modifier les interactions fibre/matrice.

Les modifications de surface engendrées par les divers traitements de surface ont pour objectif d'augmenter le potentiel d'interaction de surface des fibres de carbone (énergie de surface. Cependant, la mesure de cette réactivité n'est pas évidente.

4. Caractérisation de la surface des fibres.

La méthode de Chromatographie Gazeuse en phase Inverse à Dilution Infinie (CGI-DI) semble être un moyen adapté pour évaluer les modifications de surface des fibres de carbone. En effet, il est possible d'obtenir des données chiffrées traduisant l'état de surface des fibres telles que la composante dispersive de l'énergie de surface et le caractère acido-basique [51]–[53]. Ceci permet de classer différents traitements de surface en fonction du potentiel d'interaction engendré. De plus, la mesure s'effectue sur un lot de fibres permettant d'obtenir un échantillonnage important en une seule analyse. Afin de bien comprendre son principe qui est présenté dans la suite de ce chapitre, il est nécessaire d'appréhender la notion d'énergie de surface d'un solide.

4.1. Energie de surface d'un solide.

De manière générale, l'énergie de surface d'un solide (γ^{solide}) est une caractéristique importante dans la compréhension des phénomènes d'adsorption, d'adhésion, de mouillabilité. En d'autres termes, elle traduit l'interactivité de sa surface avec le milieu environnant (liquide, gazeux). La valeur de γ^{solide} , reflète un comportement macroscopique global du matériau mais nécessite d'avoir deux approches.

4.1.1. Approche macroscopique.

A cette échelle, γ^{solide} correspond à l'apport d'énergie nécessaire pour l'augmentation de la surface du solide A d'une unité d'aire. En d'autres termes, c'est la variation d'enthalpie libre entre :

- un état initial, composé d'un solide A de même phase et de surface constante,
- un état final, où la surface du solide a été clivée (création de deux interfaces).



Figure 27 : Travail de cohésion.

De ce fait pour un solide, la création de deux interfaces nécessite un apport d'énergie appelée travail de cohésion ($W_{A'A''}$). Ce dernier est égal à deux fois l'énergie de surface du solide. Ainsi, il est possible d'écrire à température et pression constantes :

$$\gamma^{\text{solide}} = \frac{W_{A'A''}}{2} \quad \text{Equation 1}$$

Cependant cette énergie dépend directement des forces intermoléculaires présentes au sein du solide. Il est ainsi nécessaire d'avoir une seconde approche.

4.1.2. Approche microscopique.

De ce point de vue, ce sont les atomes qui constituent la matière qui assurent la cohésion du solide grâce à un champ de force homogène.

Cependant, les atomes présents à la surface ont une position particulière et entraînent une dissymétrie du champ de force global. Ainsi, de façon à essayer de rétablir l'homogénéité au sein du solide, il se crée un champ de force superficiel attractif. Trois types de forces attractives sont définis :

- Les forces de LONDON ou forces dispersives, sont engendrées entre deux dipôles induits. Ces interactions, sont le résultat des fluctuations de densité électronique des molécules, créant ainsi, un moment dipolaire instantané.
- Les forces de KEESOM, interviennent entre deux molécules ayant un moment dipolaire permanent. Ainsi, l'une d'entre-elle va prendre une orientation préférentielle de façon à être énergétiquement favorable et donc s'attirer.
- Les forces de DEBYE, dites forces d'induction se créent lorsqu'une molécule ayant un moment dipolaire permanent vient polariser une autre molécule apolaire.

Par conséquent, l'expression de l'énergie de surface du solide s'écrit :

$$\gamma^{solide} = \gamma_{solide}^d + \gamma_{solide}^p + \gamma_{solide}^i \dots \quad \text{Equation 2}$$

- γ_{solide}^d : Composante de LONDON de l'énergie de surface du solide,
- γ_{solide}^p : Composante de KEESOM de l'énergie de surface du solide,
- γ_{solide}^i : Composante de DEBYE de l'énergie de surface du solide.

Cependant, l'équation 2 est souvent simplifiée en négligeant les forces d'induction :

$$\gamma^{solide} = \gamma_{solide}^d + \gamma_{solide}^{sp} \quad \text{Equation 3}$$

- γ_{solide}^d : Interactions dispersives dites interactions universelles.
- γ_{solide}^{sp} : Interactions autres que dispersives, pouvant être polaires, acido-basiques...

Dans le cadre d'une analyse de surface de fibres par CGI-DI, l'énergie de surface est déterminée par adsorption de molécule gazeuse.

4.1.3. Adsorption gazeuse.

Ce phénomène se produit lorsque la surface d'un solide est mise en contact avec un gaz. Deux mécanismes d'adsorption sont distingués :

- La physisorption, se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. La fixation des molécules d'adsorbables sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals (cf. §4.2.2.Approche microscopique).
- La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbables et la surface d'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Dans le cadre de cette technique seule la physisorption est étudiée. Ainsi, l'énergie nécessaire à la désorption des molécules d'adsorbable est appelée travail de séparation (travail d'adsorption W_{ads}). Il est exprimé par la différence d'enthalpie libre d'adsorption par unité de surface :

$$W_{ads} = - \frac{\Delta G_{ads}}{S} \quad \text{Equation 4}$$

Dans les milieux macroscopiques condensés, il y a uniquement création d'interactions dispersives. Ainsi, il est possible de relier le travail d'adhésion et l'énergie de surface [54] :

$$W_{ads} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{solide}^d \times \gamma_{gaz}^d} \quad \text{Equation 5}$$

La technique de CGI-DI utilise cette observation.

4.2. Chromatographie Gazeuse en Phase inverse.

4.2.1. Principe.

La Chromatographie Gazeuse en Phase Inverse à Dilution Infinie (CGI-DI), est une technique dérivée de la chromatographie gazeuse classique [55]–[57]. La distinction s'effectue entre la phase stationnaire (solide) et la phase mobile (gazeuse) qui sont inversées. Effectivement, en CGI-DI, la phase stationnaire correspond au matériau à analyser (adsorbant) et la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur (Hélium), entraînant des molécules sondes ultra pures (adsorbables) à l'intérieur d'une colonne chromatographique. Le tout formant un mélange gazeux considéré comme parfait.

Son principe repose sur la série d'adsorption-désorption, d'interactions qui se créent lors de la mise en contact adsorbable-adsorbant. En d'autres termes, les interactions produites lors de la mise en contact, ralentissent le passage des sondes dans la colonne. Comme en chromatographie classique, le paramètre mesuré est le temps de rétention des sondes dans la colonne. A la différence de la chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie, la CGI-DI utilise une infime quantité de molécules sondes. Ceci afin d'éviter la formation d'une monocouche à la surface du matériau à analyser et donc toutes interactions entre sondes.

Ainsi, suivant la nature des sondes (apolaire, polaire, ramifiée, cyclique) il est possible d'obtenir des grandeurs caractéristiques de la surface du matériau telles que :

- La composante dispersive de l'énergie de surface (γ^d),
- L'indice morphologique (nanorugosité, IM),
- Le caractère acido-basique (ΔG_{ads}^{sp}).

4.2.2. Grandeurs Expérimentales.

La première grandeur caractéristique importante est le temps de rétention (t_r) des sondes dans la colonne [55]–[58]. Ce temps est spécifique des cycles de physisorption, c'est-à-dire des propriétés physico-chimiques du substrat. Cependant, pour pouvoir l'évaluer de manière précise, il est nécessaire d'injecter avec les molécules sondes du méthane, gaz n'ayant aucune interaction avec l'adsorbant. De ce fait, le temps t_0 (début de mesure) est établi à partir du pic de méthane observé sur le chromatographe. Par conséquent, il est possible d'obtenir le temps net de rétention (t_n) ($t_n = t_r - t_0$). La figure 28 montre un chromatogramme classique.

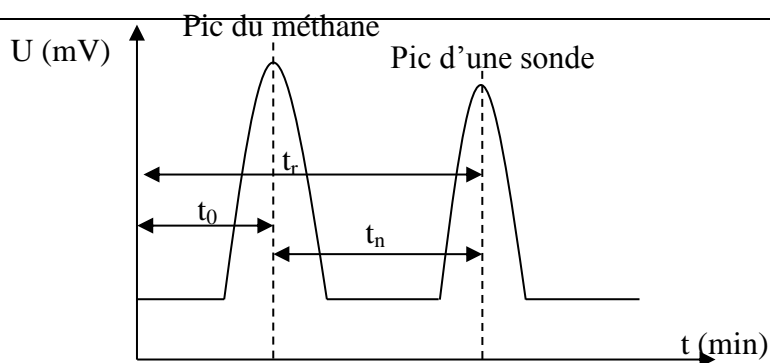


Figure 28 : Chromatographe.

Le temps net de rétention étant mesuré, il est possible de déterminer le volume net de rétention (V_n). Volume de gaz vecteur qui est nécessaire pour faire traverser les sondes dans la colonne.

$$V_n = Dc \times t_n \quad \text{Equation 6}$$

Dc le débit corrigé :

$$Dc = Dm \times j \times \left(\frac{T_c}{T_{amb}} \right) \times \frac{0,0424.T_{amb}+7,06}{0,0424.T_c+7,06} \quad \text{Equation 7}$$

- Dm : Débit mesuré (ml/min),
- j : Coefficient de James Martin,
- Tc : Température de la colonne (K),
- Tamb : Température ambiante (K).

j, est un coefficient toujours inférieur ou égal à un, il tient compte des pertes de charges existant dans la colonne contenant le matériau à analyser. En d'autres termes, il considère la compressibilité de l'hélium dans la colonne.

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{\left(\frac{\Delta P + P_{atm}}{P_{atm}} \right)^2 - 1}{\left(\frac{\Delta P + P_{atm}}{P_{atm}} \right)^3 - 1} \quad \text{Equation 8}$$

- ΔP : Perte de charges (torr),
- P_{atm} : Pression atmosphérique (torr).

La seconde grandeur caractéristique importante est le volume de rétention spécifique (V_g). Elle permet la comparaison de données entre colonne. Ainsi, V_g est ramené à 1 gramme de solide analysé et à une température de 273,15 K.

$$V_g = \frac{V_n}{m_a} \times \frac{273,15}{T_c} \quad \text{Equation 9}$$

- V_n : Volume net de rétention (ml/min),

- m_a : Masse de matériau incorporé dans la colonne (g),
- T_c : Température de la colonne (K).

4.2.3. Composante dispersive de l'énergie de surface.

En respectant les conditions de dilution infinie, la loi de Henry qui stipule que la quantité d'espèce adsorbée est proportionnelle à la surface accessible par la sonde, permet alors d'exprimer V_g :

$$V_g = S \times k \quad \text{Equation 10}$$

- S : Surface de l'adsorbant,
- k : Constante de HENRY.

Sachant que la grandeur exprimant le passage d'une molécule de l'état gazeux à l'état adsorbé est l'enthalpie libre d'adsorption standard, il est possible de l'exprimer en fonction de V_g :

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \cdot \ln(V_g) + C \quad \text{Equation 11}$$

- R : Constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K),
- T : Température,
- V_g : Volume de rétention spécifique (ml/min),
- C : Constante de l'état de référence.

Dans la pratique, il est possible de s'affranchir de la constante C . En effet, comme en chromatographie classique, le volume de rétention spécifique pour une famille d'homologue chimique est une fonction linéaire du nombre d'atome de carbone des sondes (pour $n_c \geq 4$). Cette dernière est appelée droite des alcanes et est présentée à la figure 29.

Ainsi, lors de l'injection de molécules type alcane (pentane, hexane, heptane...), il est possible de déterminer grâce à la pente de la droite l'incrément d'énergie d'un groupement méthylène (CH_2).

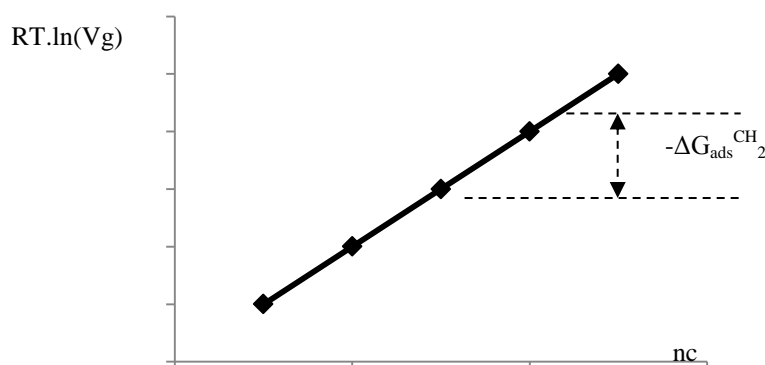


Figure 29 : Droite des alcanes.

De la sorte l'incrément d'énergie d'adsorption d'un groupement méthylène est :

$$-\Delta G_{ads}^{CH_2} = RT \cdot \ln \left(\frac{Vg_{nc+1}}{Vg_{nc}} \right) \quad \text{Equation 12}$$

D'après les travaux de Fowkes, si le couple adsorbable-adsorbant échange uniquement des interactions dispersives, le travail d'adhésion alors créé s'écrit :

$$W_{ads} = 2 \sqrt{\gamma_{solide}^d \cdot \gamma_{sonde}^d} \quad \text{Equation 13}$$

- γ_{solide}^d : L'énergie de surface de l'adsorbant (mJ/m²),
- γ_{sonde}^d : L'énergie de surface de l'adsorbable (mJ/m²).

Donc, dans le cas de l'injection d'alcane, le travail d'adhésion du groupement méthylène est :

$$W_{ads}^{CH_2} = 2 \sqrt{\gamma_{solide}^d \cdot \gamma^{CH_2}} \quad \text{Equation 14}$$

- γ^{CH_2} : L'énergie de surface d'un groupement méthylène (35,6 – 0,058.(T-293,15) (mJ/m²) et T en K).

Dans leurs travaux Dorris et Gray [59], relie l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène au travail d'adhésion de ce même groupement :

$$\Delta G_{ads}^{CH_2} = 2 \cdot N_a \cdot A_{CH_2} \cdot \sqrt{\gamma_{solide}^d \cdot \gamma^{CH_2}} \quad \text{Equation 15}$$

- N_a : Nombre d'Avogadro (6,022 x 10²³ mol⁻¹),
- A_{CH_2} : Aire occupée par un groupement méthylène (0,06 nm²).

Par conséquent, l'expression de la composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide déterminé par CGI est :

$$\gamma_{solide}^d = \frac{(\Delta G_{ads}^{CH_2})^2}{4 \cdot N_a^2 \cdot A_{CH_2}^2 \cdot \gamma^{CH_2}} \quad \text{Equation 16}$$

En résumé, il est possible grâce à l'injection d'une série d'homologues chimiques et plus particulièrement d'alcane linéaires, de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide.

La valeur de γ_{solide}^d est caractéristique d'un comportement macroscopique global. Il est possible en changeant la nature des sondes, c'est-à-dire en utilisant des alcanes non linéaires de compléter la valeur d'énergie de surface et d'obtenir des renseignements sur l'état de surface de l'adsorbant par évaluation de la nanorugosité (rugosité à l'échelle moléculaire).

4.2.4. L'indice morphologique.

Pour rendre compte de cette nanorugosité, Brendlé [60] a proposé de déterminer un paramètre χ_t pour chaque sonde ramifiée et cyclique. En d'autres termes, il attribue à un alcane hypothétiquement linéaire un nombre de carbone (χ_t), qu'il doit avoir pour interagir avec la surface de la même manière que la sonde ramifiée. Le nombre de carbone attribué aux sondes est déterminé grâce à la formule suivante :

$$\chi_t = 1,8789 \times W^{0,3271} \quad \text{Equation 17}$$

- W : Indice de Wiener, égal à la somme des distances topologiques entre toutes les paires d'atomes de la molécule.

Sachant, qu'en chromatographie classique comme en CGI, le temps de rétention est proportionnel à l'exponentielle du nombre de carbone (n_c) de la molécule injectée.

$$tn = \exp(a.n_c + b) \quad \text{Equation 18}$$

- a et b : constantes,
- n_c : nombre de carbone de la sonde injectée.

Ainsi, la relation ci-dessus permet l'estimation du temps de rétention ($tn_{\text{estimé}}$) pour l'alcane hypothétiquement linéaire en remplaçant n_c par χ_t déterminé grâce à l'équation 17. En comparant $tn_{\text{estimé}}$ à celui obtenu par l'expérience ($tn_{\text{mesuré}}$) (injection de la sonde non linéaire dans la colonne) cela permet d'estimer la morphologie de surface du matériau analysé.

$$IM = \frac{tn_{\text{mesuré}}}{tn_{\text{estimé}}} \times 100 \quad \text{Equation 19}$$

Par conséquent, deux configurations sont possibles :

- $tn_{\text{mesuré}} = tn_{\text{estimé}}$, l'accessibilité à la surface est optimale (IM = 100, surface homogène),
- $tn_{\text{mesuré}} < tn_{\text{estimé}}$, l'accessibilité à la surface n'est plus optimale (IM < 100, surface hétérogène).

Il est important de noter que l'indice de morphologie ne traduit pas uniquement une microporosité, mais aussi une morphologie induite par des fonctions de surface. En résumé l'indice morphologique semble pouvoir permettre de mieux comprendre la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface.

4.2.5. Interactions spécifiques.

Le caractère acido-basique de la surface de l'adsorbant se détermine grâce aux interactions spécifiques [58].

Pour ce faire, d'un point de vue expérimental, il suffit d'injecter dans la colonne des sondes polaires (Chloroforme, Acétone, Tétrahydrofurane...). Cependant, lors de la mise en contact des sondes, deux types d'interactions se créent :

- interactions dispersives,
- interactions spécifiques.

L'enthalpie libre d'adsorption s'écrit alors :

$$\Delta G_{ads}^{sonde} = \Delta G_{ads}^d + \Delta G_{ads}^{sp} \quad \text{Equation 20}$$

- ΔG_{ads}^d = Enthalpie libre d'adsorption due aux interactions dispersives (kJ/mol),
- ΔG_{ads}^{sp} = Enthalpie libre d'adsorption due aux interactions spécifiques (kJ/mol).

Par conséquent, afin d'obtenir seulement la composante spécifique de l'enthalpie libre d'adsorption de la sonde, il suffit d'utiliser la droite des alcanes. Autrement dit, la différence entre l'énergie obtenue lors de l'injection des sondes linéaires et celle obtenue avec les sondes polaires, permet l'obtention de la composante spécifique. Il est utile de noter que l'énergie des sondes polaires est toujours supérieure à celle des sondes linéaires du fait de leur plus grande interactivité, comme le montre la figure 30.

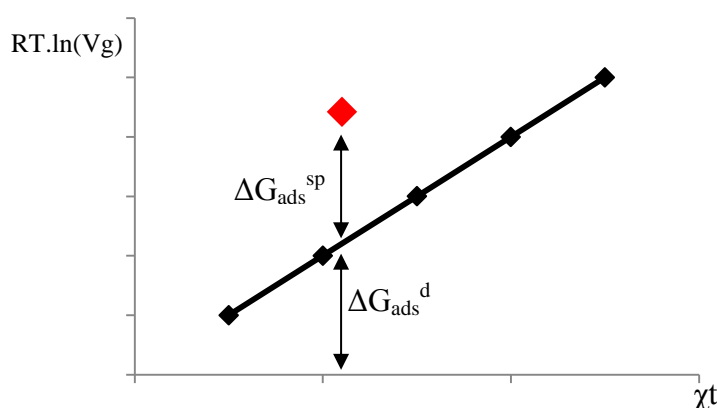


Figure 30 : Composante spécifique de l'Enthalpie libre d'adsorption.

Cependant, pour effectuer cette opération qui paraît aisée, il est obligatoire de définir une échelle de comparaison commune entre sondes apolaires et polaires. Ainsi, Brendlé propose d'utiliser le paramètre χt . Il se détermine de la même manière que pour les sondes ramifiées et cycliques.

Ainsi, par exemple lorsque la composante spécifique de l'enthalpie libre d'adsorption est importante pour l'injection d'une molécule sonde acide, cela traduit un caractère basique dominant de la surface du matériau analysé et inversement. La CGI, semble donc être un bon moyen de caractérisation et de suivi des modifications de surface des solides.

Conclusion.

Ce chapitre montre l'intérêt de l'utilisation des composites C/C dans les industries aéronautique et spatiale. En effet, ils présentent des propriétés thermomécaniques adaptées à de nombreuses applications hautement énergétiques. Cependant, l'intégrité de ces matériaux est régie par les interfaces fibre/matrice, zones intervenant dans le processus de dégradation par oxydation du matériau. La recherche du renforcement de la liaison fibre/matrice est une voie d'exploration en vue d'améliorer les propriétés globales des composites C/C. La modification de surface des fibres de carbone et plus particulièrement l'augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface est la voie envisagée pour le renforcement de cette liaison.

Pour cette étude, la modification de la surface des fibres de carbone doit être effectuée lorsque les fibres sont agencées en préforme. Les procédés de traitements de surface requis ont tous un caractère oxydant avec pour objectif de créer de nouveaux carbones de bord de plan. De plus, un point important de ces travaux sera la mise au point de ces traitements pour obtenir la meilleure homogénéité dans le volume de la préforme (épaisseur = 30 mm). En d'autres termes, il faut que toutes les fibres de la préforme aient une valeur d'énergie de surface proche.

L'évaluation de l'impact des modifications de surface des fibres sur l'intensité de la liaison fibre/matrice doit s'effectuer en deux temps. Le premier doit être l'étude des fibres avant densification, caractérisées principalement par Chromatographie Gazeuse en phase Inverse à Dilution Infinie. Cette technique est considérée, pour cette étude, comme discriminatoire, c'est-à-dire que tout procédé n'engendrant pas d'augmentation de l'énergie de surface des fibres sera abandonné. Le second concerne l'étude des composites (liaison fibre/matrice) notamment d'un point de vue mécanique.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer et caractériser des matériaux composites C/C à interface modifiées. En d'autres termes, le lien entre les propriétés physico-chimiques de la surface des fibres (création de nouveaux sites actifs) et les propriétés finales des matériaux devra être établi.

Le prochain chapitre s'intéresse particulièrement à la mise au point des traitements et l'évaluation des modifications de surface associées.

Chapitre 2

*Modifications et
caractérisations de la surface
des fibres de Carbone*

Introduction.

Afin d'accroître la liaison fibre/matrice dans les composites C/C, il est envisagée de modifier la surface des fibres afin d'augmenter leur énergie de surface ($\gamma_{\text{fibres}}^{\text{sd}}$). Les fibres sont alors traitées au stade de préforme par différents procédés de traitements de surface. Le chapitre 1 a permis de mettre en évidence deux catégories, la première appelée voie gazeuse qui regroupe le procédé Corona et l'oxydation ménagée et la seconde nommée voie humide avec l'oxydation anodique et l'anodisation suivie d'un choc thermique (rapide montée en température). Ainsi, une gamme variée d'état de surface des fibres est obtenue.

Dans ce chapitre est présentée (i) la démarche de caractérisation effectuée sur chaque préforme traitée, (ii) l'optimisation des conditions opératoires afin d'obtenir un traitement homogène dans le volume de la préforme, (iii) un état des lieux à différentes échelles des modifications de surface occasionnées par les traitements servant alors de base pour la corrélation entre propriétés de surface des fibres et comportement des composites C/C.

1. Protocole de caractérisation.

La caractérisation de surface des fibres après traitement a pour objectifs :

- d'évaluer leur énergie de surface,
- d'estimer leur niveau de dégradation,
- de vérifier l'homogénéité du traitement dans le volume de la préforme.

Un état des lieux des modifications de surface des fibres est donc effectué. La même procédure présentée à la figure 31 est appliquée pour chaque préforme traitée.

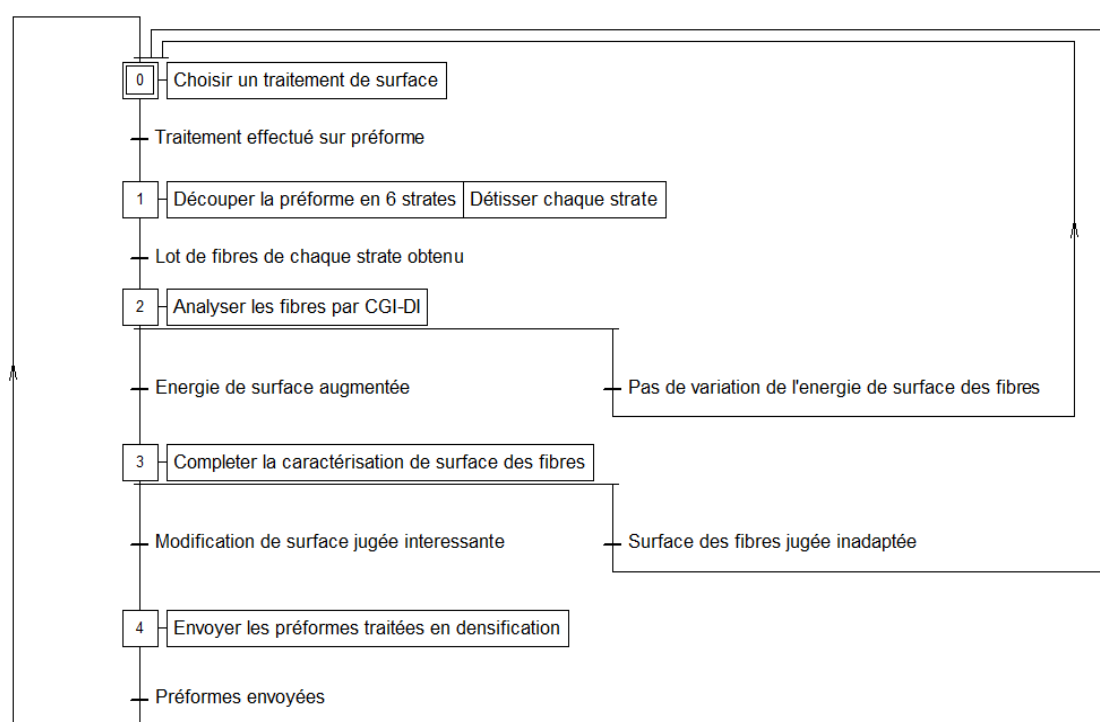


Figure 31 : Protocole de sélection des traitements et moyens d'analyse sélectifs.

Il est toutefois nécessaire d'apporter des précisions :

Etape initiale (préparation de surface), elle est réalisée par sonification dans un bain d'éthanol pendant 15 min suivie d'un rinçage à l'eau distillée et d'un séchage à 100°C jusqu'à élimination de toute trace d'eau. Tout ceci afin d'éliminer les couches de faible cohésion pouvant être présentes à la surface des fibres (poussières...).

Etape 1, la préforme d'épaisseur 30 mm est découpée en six strates de 5 mm. Cette épaisseur correspond à une masse de fibres adéquate pour l'analyse par CGI-DI. Par la suite, chaque strate subit une opération grossière de défilage afin d'obtenir de petites parties aiguilletées permettant le bon remplissage d'une colonne chromatographique.

La figure 32 illustre les différentes strates. Il est utile de noter que les fibres des strates 1E et 6E sont considérées comme fibres de surface de la préforme alors que 3E et 4E sont celles de cœur.

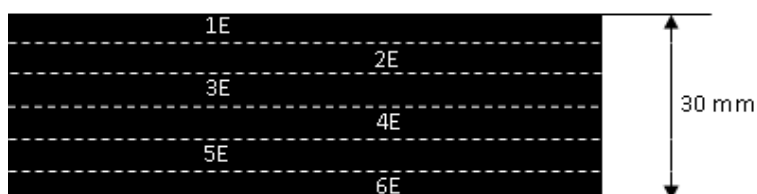


Figure 32 : Schéma de la division d'une préforme en 6 strates.

Etape 2, chaque colonne remplie des fibres traitées est conditionnée pendant une nuit à 200°C sous un flux d'hélium de 20 ml/min afin de dégazer la surface des fibres d'impuretés volatiles et stabiliser le flux de gaz vecteur. La température d'analyse est de 100 °C. Le chromatographe gaz utilisé est un Clarus 480 de chez Perkin Elmer. L'intérieur du four du chromatographe est présenté à la figure 33

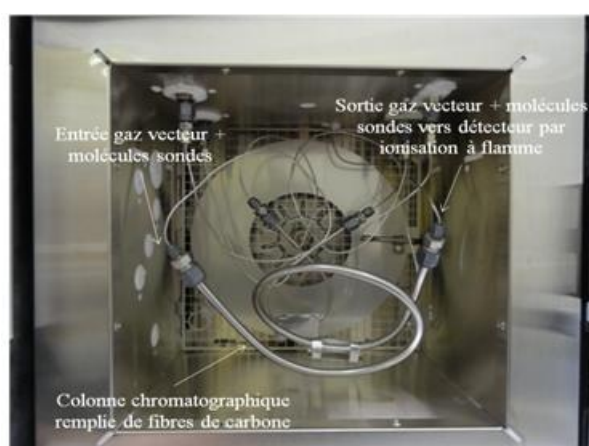


Figure 33 : Intérieur de four du chromatographe Clarus 480.

Etape 3, Les différentes techniques de caractérisations utilisées pour compléter l'analyse par CGI-DI sont données ci-après. Des présentations succinctes de chaque technique sont données aux annexes A1 à A6

- *Microscopie électronique à balayage (MEB : Hitachi S4500-I)* : Obtention de manière qualitative de la rugosité et/ou l'endommagement des fibres.
- *Microscopie à force atomique (AFM : Veeco dimension 3100 avec des pointes de marque Olympus)* : Recherche d'une meilleure résolution de la topographie de la surface des fibres et quantification de la rugosité.
- *Microscopie électronique en transmission (MET : microscope Philips CM30)* : Observation dans le sens transverse des fibres afin de mettre en évidence la sub-surface de ces dernières.
- *Spectroscopie RAMAN* (microspectromètre Raman Horriba-Jobin Yvon de type Labram HR) : Obtention de renseignements structuraux sur la modification de surface des fibres.
- *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS : spectromètre ESCALAB VG 220i-XL avec une source monochromatique RX Al K α du CECAMA)* : Mise en évidence de la chimie de surface des fibres (présence de fonctions oxygénées).
- *Traction sur fibres (monofilamentaire)*. La procédure développée au LCTS consiste à tendre et fixer un monofilament sur un cadre en papier (longueur de jauge 10 mm) en collant chacune de ses extrémités et procéder au test de traction après avoir préalablement coupé les côtés du cadre. Ainsi, il est possible de quantifier l'impact d'un traitement de surface sur les propriétés à rupture des fibres. Le montage expérimental est décrit à la figure 34.

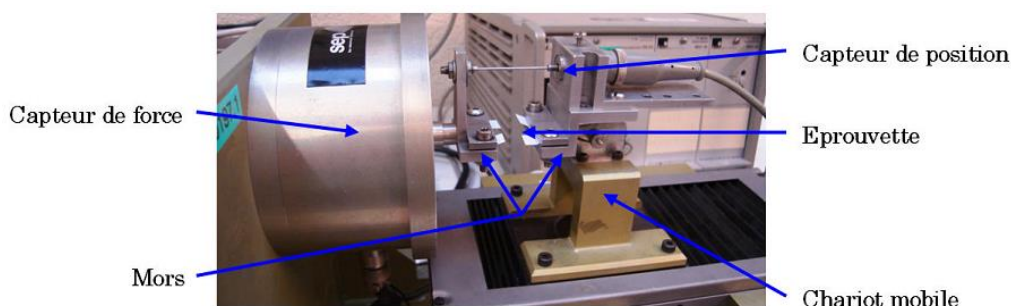


Figure 34 : Dispositif de traction monofilamentaire.

2. Traitement Corona.

Comme il a été précisé au premier chapitre, il est nécessaire que le traitement s'effectue de manière homogène dans le volume de la préforme. Des travaux réalisés dans un plasma d'air, avec des temps de traitement courts (30 s à 120 s), le tout sur une épaisseur de préforme de 2 mm montrent une augmentation globale de la réactivité de surface de cette dernière [32]. Ainsi, il est intéressant d'observer l'effet de ce traitement de surface sur une préforme plus épaisse. En conservant l'air ambiant comme gaz plasmagène, il est possible de penser que le renouvellement des espèces réactives se fasse par convection naturelle aussi bien à cœur qu'en surface de la préforme. De plus, les fibres de carbone étant électriquement conductrice il est envisageable que les streamers s'initient entre les fibres.

Des traitements corona ont été réalisés au CRITT Matériaux Poitou-Charentes sur des préformes de diamètre 85 mm et d'épaisseur 30 mm dans un plasma d'air. Un appareil de type LabTEC de la société TANTEC a été utilisé.

La station de traitement est constituée d'un caisson de traitement intégrant une électrode sous forme de rouleau en céramique relié au générateur de puissance et une contre-électrode recouverte de téflon[®]. La figure 35 montre ce dispositif. Il est utile de noter qu'avec ce système il est possible de faire varier uniquement la puissance appliquée (W) et le temps d'exposition (min).



Figure 35 : Dispositif expérimental utilisé pour le traitement Corona.

2.1. Protocole expérimental.

Afin d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences, il a été choisi de suivre un plan d'expériences factoriels complets à deux niveaux 2^k . L'exposant k représente le nombre de facteurs (paramètres du procédé) pouvant varier soit deux (puissance et temps d'exposition de chaque face de la préforme). La puissance maximale a été fixée à 35 W du fait de l'observation d'un dégagement gazeux issue de la préforme pour $P = 43$ W. La figure 36 illustre schématiquement le domaine d'étude. La réponse du système choisie est la valeur de γ_{fibres}^d 1E de chaque essai.

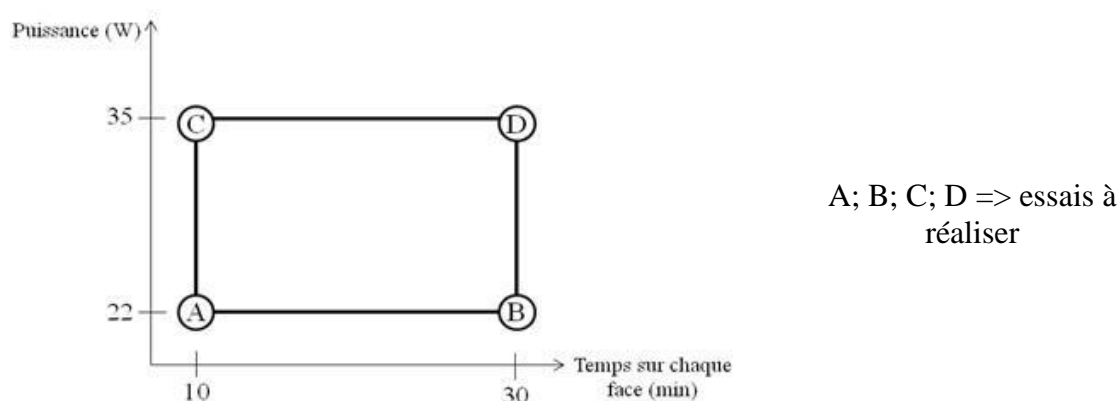


Figure 36 : Représentation schématique du domaine d'étude.

Des colonnes chromatographiques ont donc été remplies avec les fibres de la strate 1E, conditionnées à 200°C sous 20 ml/min d'Hélium pendant toute une nuit. L'analyse a été effectuée à 100°C.

2.2. Propriétés de surface des fibres après traitement.

2.2.1. Caractérisation par CGI-DL.

- *Composante dispersive de l'énergie de surface.*

Pour évaluer l'efficacité du traitement, une colonne remplie de fibres non traitées a préalablement été analysée et considérée comme référence (R). Le tableau 4 récapitule les données obtenues.

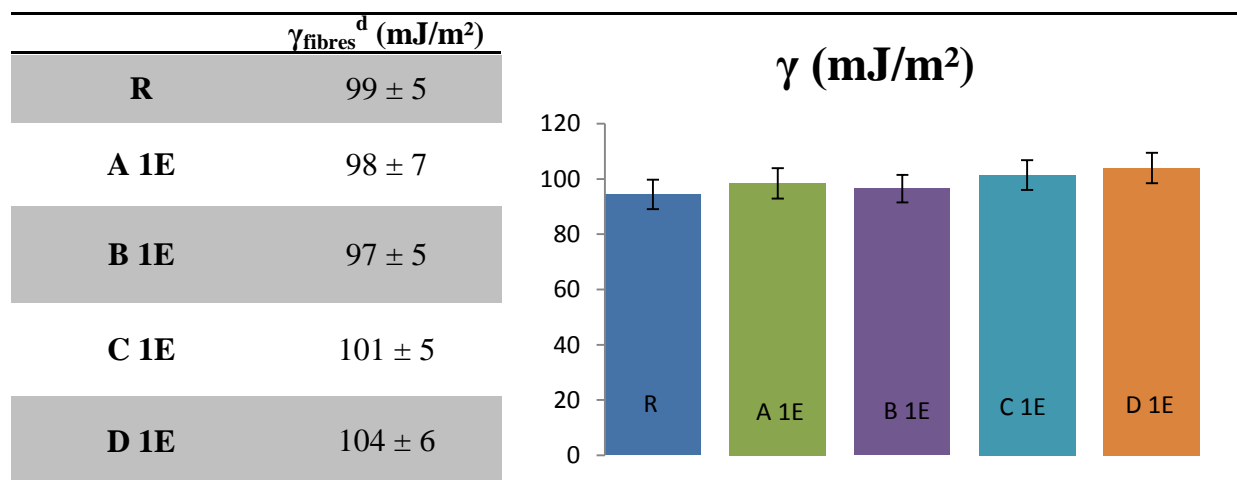


Tableau 4 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres de R et traitées corona.

Il est possible de constater que les valeurs de γ_{fibres}^d des essais A, B, C et D sont équivalentes à celles obtenues pour la colonne R. Ceci laisse penser que le traitement Corona est inefficace pour traiter les fibres de carbone d'une préforme d'épaisseur 5 mm. Il est nécessaire de compléter l'analyse par l'estimation de la nanorugosité.

Cette évaluation est effectuée avec deux types de sondes :

- le triméthylpentane (TMP) qui est une sonde à chaîne ramifiée pouvant mettre en évidence de faibles changements morphologiques grâce à ses nombreux degrés de liberté (plus de possibilités de déformations).

- le cyclooctane (CYC) qui est une sonde à chaîne fermée pouvant traduire des changements plus importants du fait de sa rigidité plus importante que le TMP (moins de conformations possibles).

- *Indice morphologique.*

En conservant la même référence, les tableaux 5 et 6 récapitulent les données obtenues pour les essais A, B, C et D.

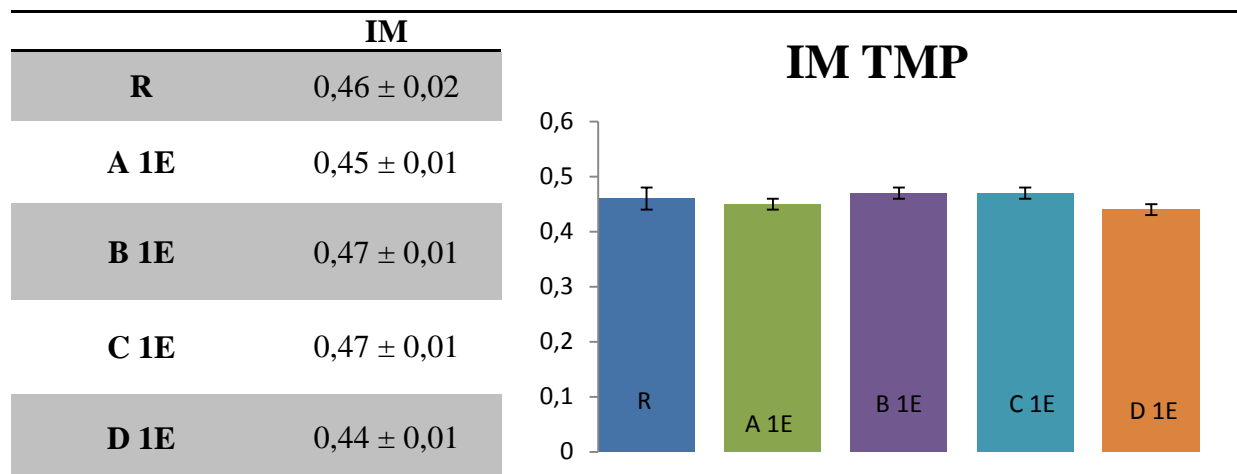


Tableau 5 : Indice morphologique obtenu avec le triméthylpentane des fibres R et traitées corona.

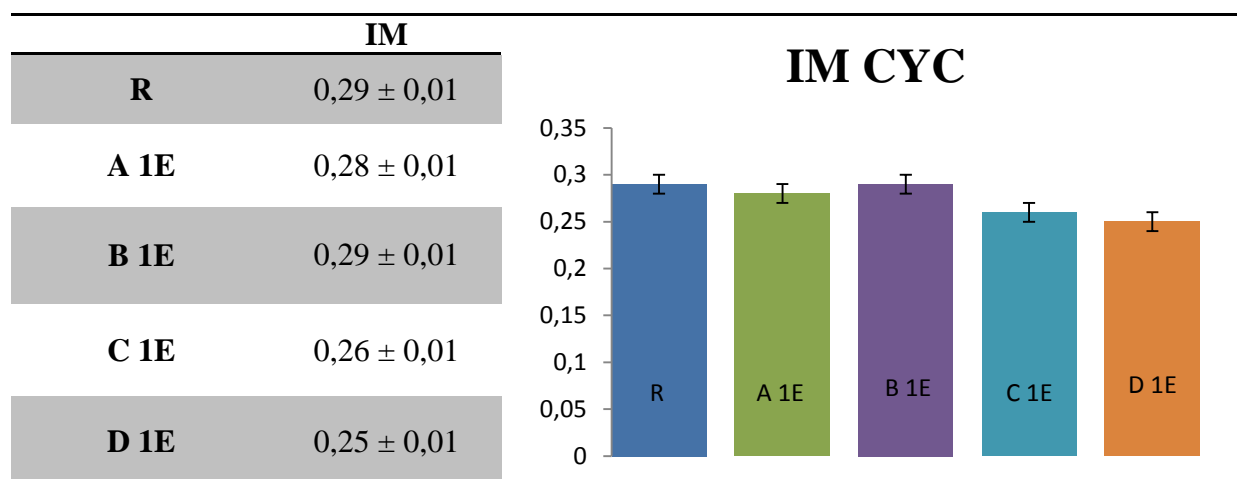


Tableau 6 : Indice morphologique obtenu avec le cyclooctane des fibres R et traitées corona.

Les valeurs de l'IM TMP et CYC des essais A, B, C et D sont identiques à celles obtenues pour les fibres non traitées traduisant aucun changement morphologique de la surface des fibres à l'échelle moléculaire.

Pour les conditions de traitement choisies, la CGI-DI montre que le traitement Corona a peu d'influence sur la réactivité de surface des fibres sur une épaisseur de préforme de 5 mm. Il est alors possible de dire que le traitement Corona n'est pas adapté à la modification de surface des fibres agencées en préforme. Pour vérifier cette hypothèse des observations MEB sur les fibres de surface de la strate 1E ont été effectuées.

2.2.1. Observations au microscope électronique à balayage (MEB).

Le figure 37 regroupe les images des fibres R et traitées.

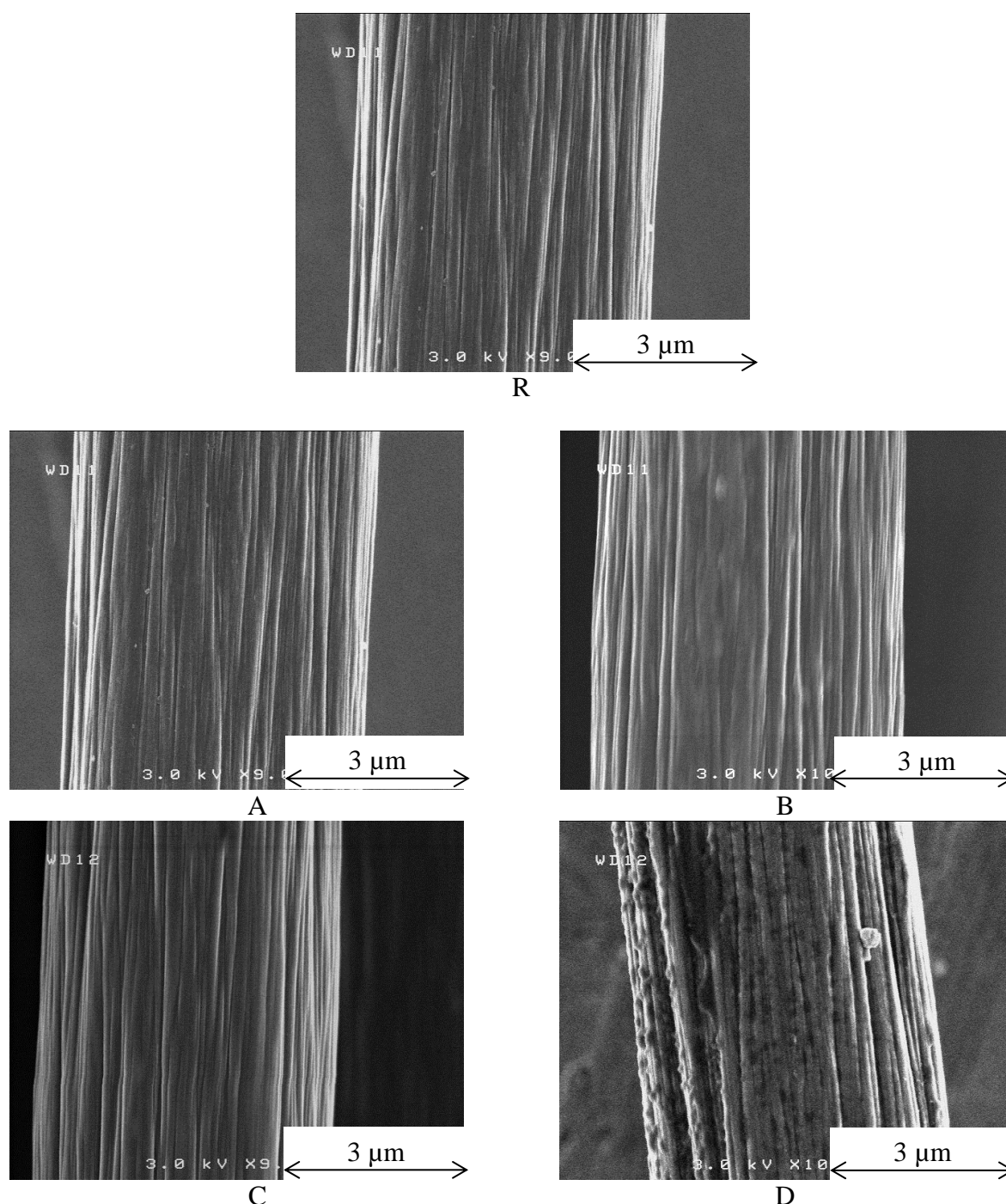


Figure 37 : Images MEB en électrons secondaires des fibres R et traitées corona.

L'aspect de surface des fibres des essais A, B, C n'est pas différent de celui des fibres R contrairement aux fibres de l'essai D où un dépôt de carbone (analysé par EDS) est observé. Il est possible d'expliquer ce phénomène par l'accumulation des streamers à la surface de la préforme pendant un temps relativement important (30 min), induisant la succession de deux événements :

1. arrachement de matière issue des fibres, créant ainsi un panache de particule dans le plasma,
2. Condensation des particules à la surface des fibres.

L'hypothèse 1 permet aussi d'expliquer le phénomène de dégagement gazeux observé pour $P = 43$ W. Etant donnée la non variation de réactivité des fibres sur une épaisseur de préforme de 5 mm, la voie de recherche par traitement Corona est stoppée. La suite de ce chapitre s'intéresse au deuxième procédé de la sous-catégorie de traitement par voie gazeuse, l'oxydation ménagée.

3. Traitement par oxydation ménagée.

Pour modifier la surface des fibres de façon à obtenir une liaison interfaciale renforcée, le procédé de traitement par oxydation ménagée (OM) a été envisagé. En effet, lors d'un traitement sous atmosphère humide, il semble possible de créer de nouveaux carbones de bord de plan (ex-C basaux) en limitant la perte de propriétés mécaniques. La présence de l'eau joue le rôle d'inhibiteur des sites actifs vis-à-vis de l'oxydation.

3.1. Procédé expérimental.

Les travaux de thèse de Podgorski [10], ont permis la mise en place au LCTS d'un four permettant le traitement de préformes (diamètre 155 mm, épaisseur 30 mm). Cependant, les résultats obtenus n'ont pas été concluants. En effet, il y a eu pollution des gaz réactifs par de l'oxyde de cuivre suite à l'oxydation de l'échangeur thermique, ceci entraînant la catalyse de l'oxydation des fibres. Par conséquent, dans le cadre de ces travaux une nouvelle configuration du four a été établie. La figure 38 illustre le nouveau système.

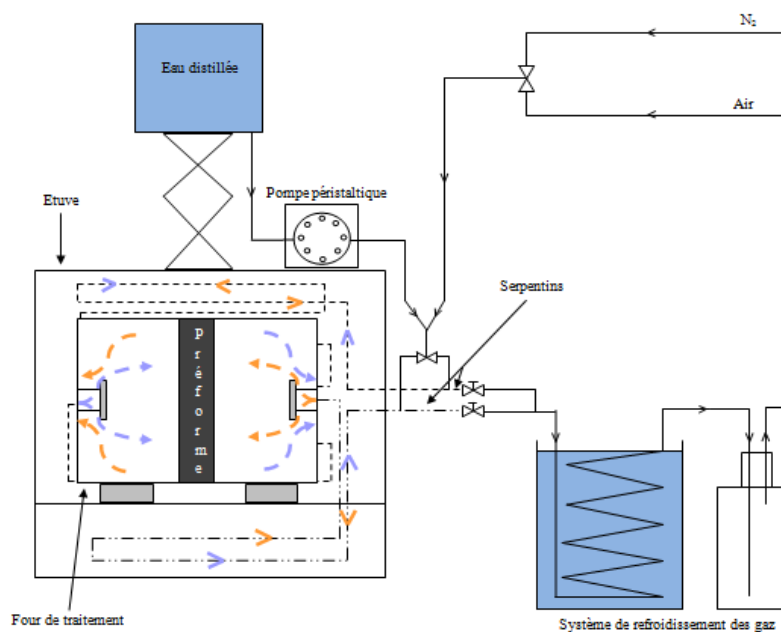


Figure 38 : Dispositif expérimental d'oxydation ménagée.

L'objectif principal de ce nouveau dispositif est d'améliorer la pénétration des espèces réactives au cœur de la préforme. Pour ce faire, l'oxygène et l'eau liquide sont amenés dans un seul circuit.

Deux serpentins sont placés dans l'enceinte de l'étuve, l'un servant à l'entrée des gaz dans le four de traitement et l'autre à leur évacuation, le tout étant réversible. Le cuivre a été remplacé par de l'acier inoxydable (304 L) comme matériaux échangeur afin d'éviter le phénomène de catalyse d'oxydation pendant le traitement. Un redimensionnement de la surface d'échange a été nécessaire afin de permettre à l'oxygène et à l'eau d'entrer dans le four à la température de traitement. Le cheminement de l'oxygène et de l'eau dans le même circuit induit une étape de mélange qui nécessite pour éviter les problèmes d'injection de l'eau dans le flux d'air que la réserve d'eau soit placée en hauteur (≈ 70 cm au dessus du mélangeur).

3.2. Traitement par flux alternés « lents ».

Le traitement s'effectue à pression atmosphérique et à 550°C , la température de traitement est choisie de manière à rester dans un régime d'oxydation chimique [35], [61]. En d'autres termes, le phénomène d'oxydation est uniquement surfacique, indépendant du débit des gaz réactifs. La vitesse d'oxydation V_s qui en découle est de : $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [62]. Il est utile de noter que le débit d'air maximum qu'il est possible d'obtenir avec ce dispositif expérimental est de $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Les paramètres expérimentaux sont regroupés au tableau 7. Une perte de masse de l'ordre de 1% a été mesurée, valeur inférieure à celle attendue (2 %). La différence entre la nature des fibres de cette étude et celles utilisées pour établir les lois d'oxydation peut expliquer ce phénomène.

T°C	P de travail (kPa)	Qair (l/min)	Qeau (ml/min)	PPeau (kPa)	Tps	Inversion	d préforme- injecteur (mm)
550	100	16	1,4	10	1h25	1 à mi- traitement	70

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux pour un traitement par flux alternés lents.

L'impact de ce traitement de surface est évalué par CGI-DI.

3.2.1. Caractérisation par CGI-DI.

Les conditions de remplissage et d'analyse des colonnes chromatographiques sont les mêmes que celles définies à l'étape 2 du protocole de caractérisation.

- *Composante dispersive de l'énergie de surface.*

Le tableau 8 regroupe les valeurs de γ^d_{fibres} des 6 strates de la préforme et celle de référence.

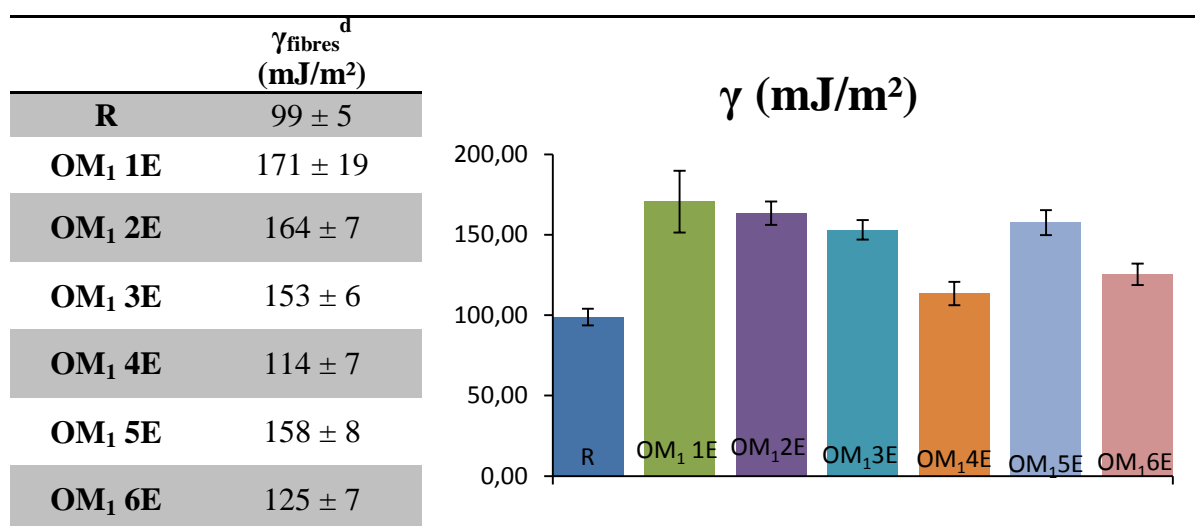


Tableau 8 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent.

Une augmentation globale de la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres traitées est observée. Cependant, cette dernière présente une inhomogénéité particulière dans le volume de la préforme, notamment entre les strates 1E et 6E. En effet, il semble logique de s'attendre à une symétrie des valeurs par rapport au cœur de la préforme, c'est-à-dire un γ_{fibres}^d proche entre les strates de surface. Pour compléter cette caractérisation chromatographique et observer si ce phénomène se reproduit, l'injection d'une sonde ramifiée et d'une sonde cyclique est effectuée.

- *Indice morphologique.*

Toujours dans la même démarche que l'analyse des fibres traitées Corona, l'IM a été déterminé pour le triméthylpentane et le cyclooctane.

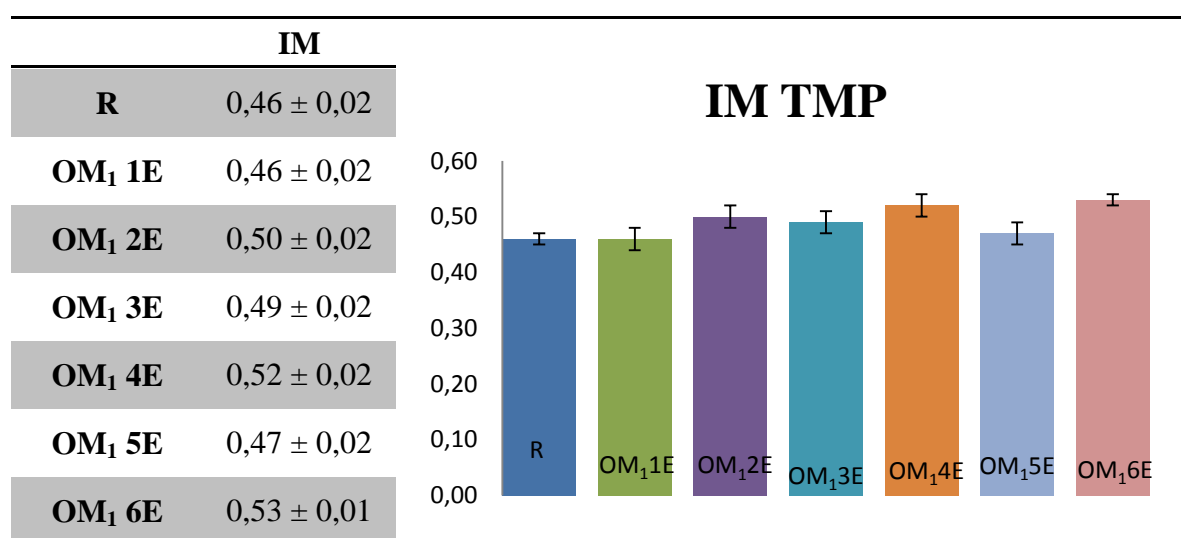


Tableau 9 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent obtenu avec le triméthylpentane.

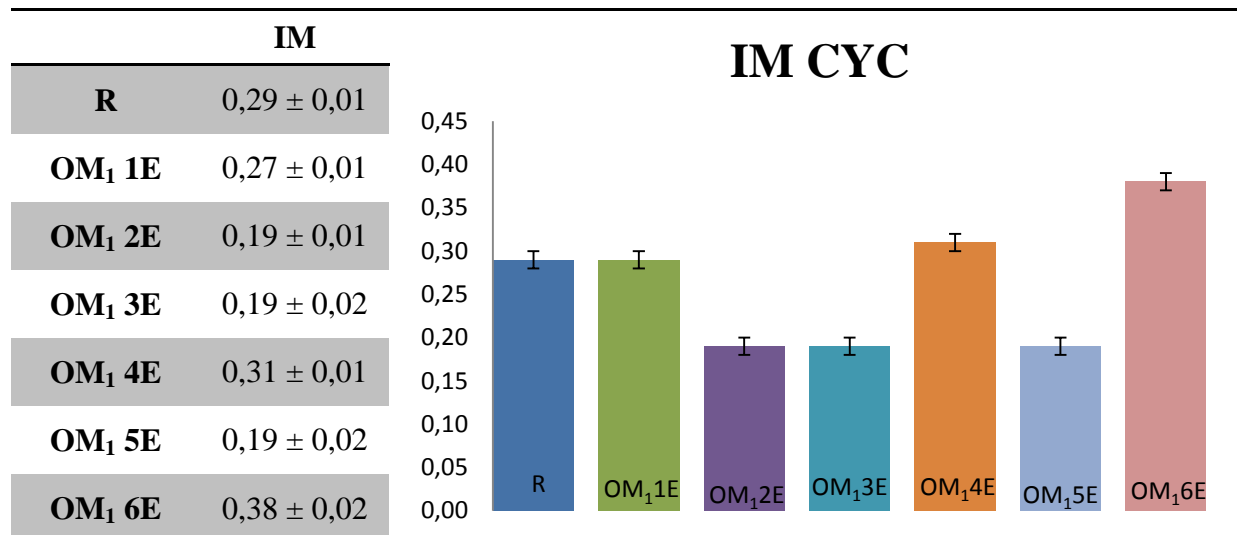


Tableau 10 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés lent obtenu avec le cyclooctane.

Les valeurs d'IM obtenues avec le triméthylpentane semblent ne pas varier, alors que celles des strates 4 et 6 obtenues avec le cyclooctane se différencient des autres strates en ayant des valeurs plus élevées. Ceci laisse alors penser, qu'il y a eu dans ces zones de la préforme création d'une morphologie particulière, telle que l'ouverture et/ou la création de microporosité. Il est possible que ce phénomène soit causé par des modifications de régime d'oxydation.

3.2.2. Approche du mécanisme général d'oxydation.

Il est envisageable que les valeurs particulières de γ_{fibres}^d et des IM résultent de comportements d'oxydations différents entre les fibres de surface et celles de cœur. Trois possibilités peuvent en être la cause :

- *Oxydation locale sous CO₂.*

Les fibres de cœur étant plus confinées que celles de surface, il est probable que le CO₂ produit par l'oxydation des strates précédentes ait un temps de séjour assez important pour agir comme espèce réactive.

Pendant 1h25 pour un système à l'équilibre thermodynamique, d'après la perte de masse de la préforme et le débit d'oxygène il est respectivement consommé 0,08 mol de carbone et utilisé 23,8 mol d'oxygène. Ainsi, en supposant que tout le carbone consommé se transforme en CO₂, il est possible de dire que le rapport de concentration CO₂/O₂ est de $\frac{0,08}{23,8} = 0,3\%$.

Sachant que l'oxygène est apporté de manière continue, il est possible de dire que le dioxyde de carbone formé n'a pas de rôle d'espèce oxydante.

- *Augmentation locale de la température.*

Sachant que la réaction $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ est exothermique, il est possible de penser qu'une élévation de température locale du système modifie le régime d'oxydation et notamment celui de l'eau. Ainsi, en faisant l'hypothèse d'un système adiabatique il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned}\Delta H_{f_{823}} &= \Delta H_f^0 + \int_{298}^{823} \Delta C_p \cdot dT = 0 \\ &= -393,5 + \int_{298}^{823} (C_{p_{CO_2}} - (C_{p_{O_2}} + C_{p_C})) \cdot dT \\ &= -393,5 + (28,6 \cdot 10^{-3} - (32 \cdot 10^{-3} + 8,64 \cdot 10^{-3}))(823 - 298) \\ &= -387,18 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

Dans ce système d'oxydation, c'est-à-dire lors du traitement il est consommé 0,087 mol de carbone. Ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta H_{f_{\text{système}}} &= -387,18 \times 0,087 \\ &= -31 \text{ KJ}\end{aligned}$$

Il est maintenant possible d'écrire :

$$\begin{aligned}Q_{\text{système}} &= (m_C \cdot C_{p_C} + m_{O_2} \cdot C_{p_{O_2}} + m_{H_2O} \cdot C_{p_{H_2O}}) \cdot \Delta T \\ 31000 &= (0,17 \times 720 + 1,56 \times 1004 + 1,2 \cdot 10^{-4} \times 1410) \cdot \Delta T \\ \Delta T &= 18^\circ\end{aligned}$$

Les courbes d'oxydation établies par M. Podgorski [10] dans le cadre de ses travaux de thèse, ne montrent pas de changement de régime d'oxydation pour une telle augmentation de température du système.

- *Ecoulements des gaz.*

L'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux peut être traduit de manière vectorielle par la loi de Darcy [63], $\vec{v} = -\frac{k}{\eta}(\overrightarrow{\text{grad } P} - \rho \vec{g})$.

- \vec{v} : Flux volumique du fluide,
- k : Perméabilité du milieu poreux,
- η : Viscosité du fluide,
- $\overrightarrow{\text{grad } P}$: Gradient de pression appliqué à l'échantillon,
- ρ : Masse volumique du fluide,
- \vec{g} : Gravité.

Sachant que le flux de gaz réactif est constant, il est possible de dire qu'au sein de la préforme il s'établit un gradient de pression de travail.

Toutes les fibres de la préforme ne sont alors pas exposées aux mêmes conditions de traitement (pression de travail), ceci pouvant modifier l'attaque de l'oxygène vis-à-vis du carbone et expliquer les valeurs des strates 4 et 6 observés par CGI-DI. Il est utile de noter qu'il est fait l'hypothèse que le mélange air/vapeur d'eau est homogène.

De ce fait, pour limiter ce phénomène il est envisagé de diminuer le temps d'alternance d'entrée et sortie des gaz afin de limiter le temps d'exposition des fibres à une pression de travail différente. Il est donc envisagé d'effectuer un traitement avec une alternance entrée/sortie des gaz toutes les cinq minutes.

3.3. Traitement par flux alternés « rapides ».

Les paramètres expérimentaux sont présentés au tableau 11. La perte de masse est équivalente au traitement précédent, de l'ordre de 1 %.

T°C	P de travail (kPa)	Q _{air} (l/min)	Q _{eau} (ml/min)	P _{Peau} (kPa)	Tps	Inversion	d préforme- injecteur (mm)
550	100	16	1,4	10	1h25	17	70

Tableau 11 : Paramètres expérimentaux pour un traitement par flux alternés rapides.

3.3.1. Caractérisation par CGI.

L'analyse par CGI-DI des fibres ayant subi un traitement par flux alternés « rapides » est effectué.

- *Composante dispersive de l'énergie de surface.*

Le tableau 12 regroupe les valeurs obtenues. Les conditions de remplissage et d'analyse sont identiques à celles de l'étape 2 du protocole de caractérisation.

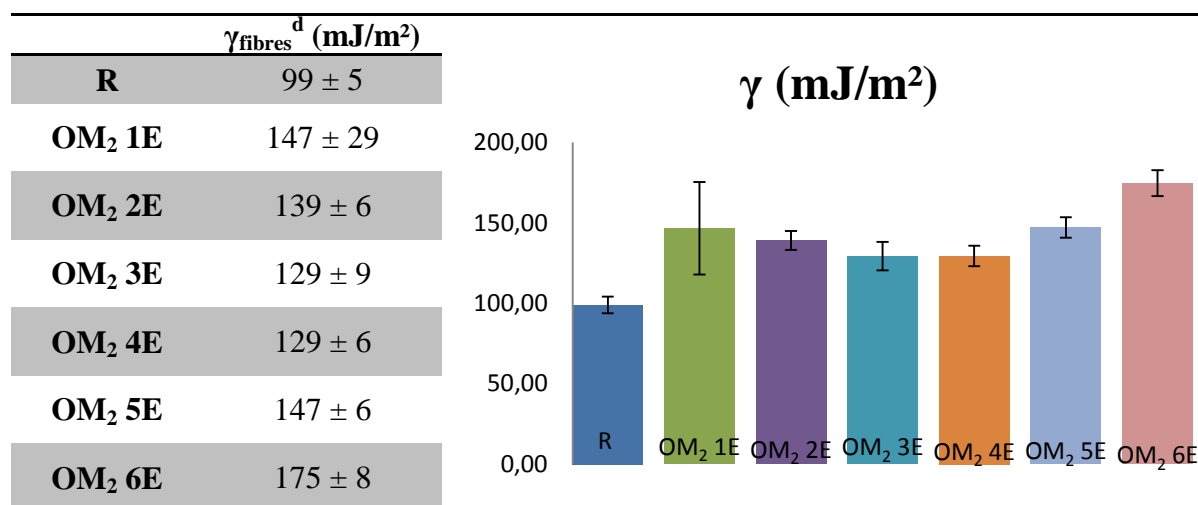


Tableau 12 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.

Un traitement d'oxydation par flux alterné rapide a permis d'obtenir une homogénéité accrue de l'énergie de surface.

- *Indice morphologique.*

L'accessibilité des sondes ramifiée et cyclique est présentée aux tableaux 13 et 14.

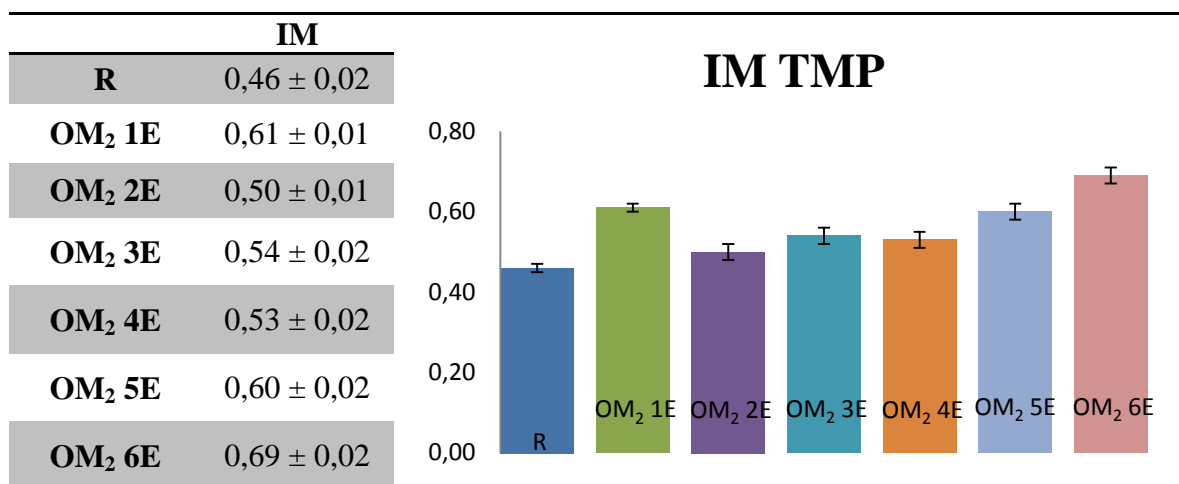


Tableau 13 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide obtenu avec le triméthylpentane.

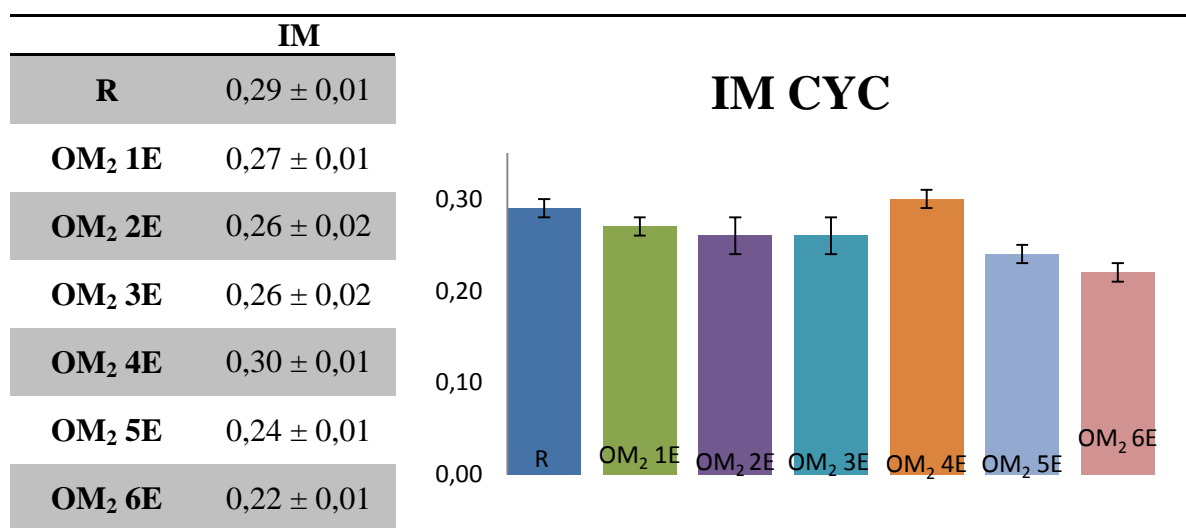


Tableau 14 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide obtenu avec le cyclooctane.

Globalement l'IM du triméthylpentane ne varie pas par rapport au traitement par flux alternés « lents », c'est-à-dire que l'accessibilité de cette sonde est toujours améliorée. Seule l'homogénéité est accrue. En ce qui concerne l'IM du cyclooctane, il reste quasiment identique à celui des fibres R traduisant de faibles changements morphologiques. La valeur de la strate 4 reste légèrement plus élevée. A ce stade de la caractérisation, il est difficile d'interpréter les valeurs d'indice morphologique.

Il est nécessaire d'effectuer des caractérisations complémentaires de la surface des fibres. L'injection de sondes polaires permet d'obtenir des renseignements sur le caractère acido-basique de la surface des fibres.

- *Interactions spécifiques.*

L'injection de sondes polaires permet d'estimer le caractère acido-basique de la surface des fibres. Pour cela il a été choisi d'injecter trois molécules sondes avec un caractère acido-basique différent :

- Acétone => caractère amphotère,
- Chloroforme => caractère acide,
- Tétrahydrofuranne => caractère basique.

Le tableau 15 regroupe les valeurs obtenues pour les fibres R et traitées.

	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{acétone}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{chloroforme}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{tétrahydrofuranne}}$ (kJ/mol)
R	-	-	-
OM₂ 1E	16,4 ± 0,2	10,4 ± 0,2	12,2 ± 0,1
OM₂ 2E	14,8 ± 0,2	9,5 ± 0,2	11,2 ± 0,2
OM₂ 3E	15,6 ± 0,2	10,1 ± 0,3	11,9 ± 0,1
OM₂ 4E	15,3 ± 0,2	9,7 ± 0,3	11,2 ± 0,1
OM₂ 5E	16,3 ± 0,2	10,2 ± 0,2	12,2 ± 0,1
OM₂ 6E	18,1 ± 0,2	10,9 ± 0,2	12,9 ± 0,1

Tableau 15 : Caractère acido-basique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.

Lorsque les interactions molécules sondes/surface des fibres sont plus importantes avec la sonde la plus basique ($\Delta G_{\text{ads}}^{\text{tétrahydrofuranne}} > \Delta G_{\text{ads}}^{\text{chloroforme}}$), la surface a alors un caractère acide prédominant. La réciproque pour la sonde la plus acide est vraie. Le caractère acido-basique des fibres R ne peut être déterminé dans ces conditions d'analyse ($T_{\text{analyse}} = 100^\circ\text{C}$) étant donné que le pic du méthane est confondu avec celui des sondes. Les fibres traitées par oxydation ménagée ont un caractère acide légèrement prédominant. Il est nécessaire de compléter ces injections avec une analyse par XPS de façon à connaître la nature et la quantification des éléments présents à la surface des fibres. Les analyses ont été menées sur 3 échantillons de fibres : R, OM₂ 1E, OM₂ 3E. La quantification des éléments est donnée au tableau 16.

	R	OM₂ 1E	OM₂ 3E
C_{1s} (%_{at})	95,5	95,6	96,7
O_{1s} (%_{at})	3,1	4,0	2,7
O_{1s}/C_{1s}	0,03	0,04	0,03
Si_{2p} (%_{at})	0,5	-	-
N_{1s} (%_{at})	1,1	-	-
F_{1s} (%_{at})	-	0,6	0,8
Cl_{2p} (%_{at})	-	0,2	-

Tableau 16 : Quantification XPS des fibres R, OM₂ 1E et OM₂ 3E.

Par comparaison avec les fibres R, il est possible de constater que la proportion de carbones liés à l'oxygène a augmenté de manière significative (variation considérée significative pour $\Delta O_{1s}/C_{1s} \geq 0,3 \%$) pour les fibres OM₂ 1E et reste identique pour OM₂ 3E. Les éléments Si et N qui semblent être sous la forme de liaisons Si-O-C et C-NH₂ disparaissent avec le traitement. La déconvolution du pic du carbone permet d'établir la nature des liaisons formées (tableau 17). Un exemple de déconvolution du pic C_{1s} est donné en annexe A5.

	R	OM ₂ 1E	OM ₂ 3E
C _{sp2} (% _{at})	71,0	70,6	72,1
C _{sp3} (% _{at})	7,4	7,5	6,0
COOH/C _{sp2}	0,01	0,02	0,02
COOR/C _{sp2}	0,02	0,03	0,02
C-O/C _{sp2}	0,05	0,06	0,05
C=O/C _{sp2}	0,03	0,03	0,03

Tableau 17 : Liaisons chimiques, XPS.

Il semble que l'augmentation de la proportion en oxygène soit due à la création de fonctions de type acide carboxylique (COOH). Ceci pouvant expliquer le caractère acide de la surface des fibres évalué par CGI-DI.

Il a été nécessaire de compléter ces résultats notamment pour mettre en évidence le rôle de l'eau et mieux appréhender les valeurs d'indice morphologique. Pour cela des analyses RAMAN, MEB, AFM et MET ont été effectuées.

3.3.2. Spectroscopie RAMAN.

Le spectre caractéristique des fibres de carbone R est présenté à la figure 39.

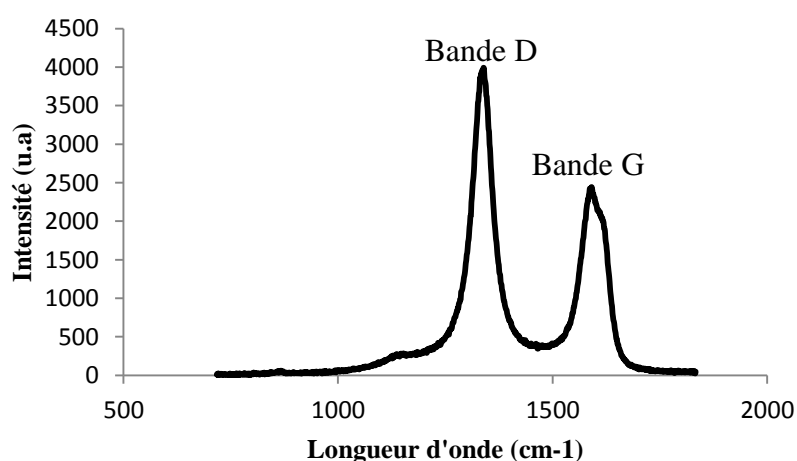


Figure 39 : Spectre RAMAN caractéristique des fibres R.

L'ordre/désordre graphitique de la surface des fibres est estimé en effectuant le rapport des intensités des pics $\frac{I_D}{I_G}$. Les valeurs présentées au tableau 18 sont la moyenne de dix mesures effectuées sur deux fibres de la même strate.

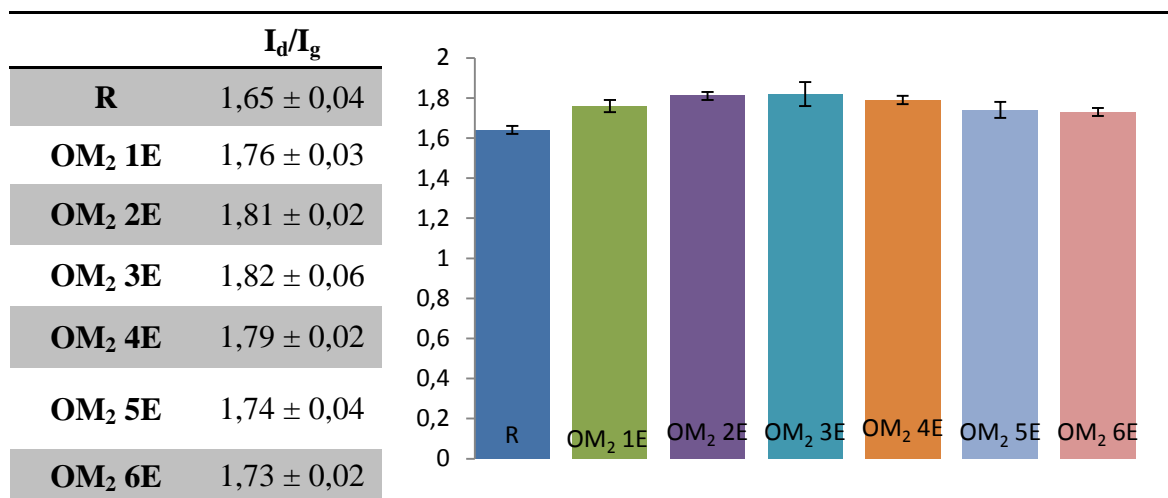


Tableau 18 : Indice d'ordre/désordre graphitique des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.

Cette évaluation de l'ordre/désordre graphitique de la surface des fibres a permis de renforcer les propositions de mécanismes d'attaque des fibres (chapitre 1, § 4.1.1.), notamment en ce qui concerne l'oxydation sous air humide. En effet l'augmentation du rapport des intensités traduit une désorganisation structurale de la surface des fibres.

Ceci permet alors de dire que l'eau a bien eu un rôle d'inhibition vis-à-vis des sites actifs déjà présents à la surface des fibres. L'oxygène a ainsi pu attaquer les carbones basaux et donc créer de nouveaux carbones de bords de plan (ex-C basaux) qui sont occupés par des fonctions de surfaces de nature carboxylique. Ainsi, à l'échelle moléculaire il est possible de penser que ces composés oxygénés limitent par encombrement stérique l'accès de la sonde ramifiée et de la sonde cyclique à la surface des fibres.

Il est maintenant nécessaire d'observer l'état de dégradation des fibres induit par le traitement.

3.3.2. Morphologie/topographie de surface.

Une observation au MEB de la surface latérale des fibres R, OM₂ 1E et OM₂ 3E a été effectuée (figure 40).

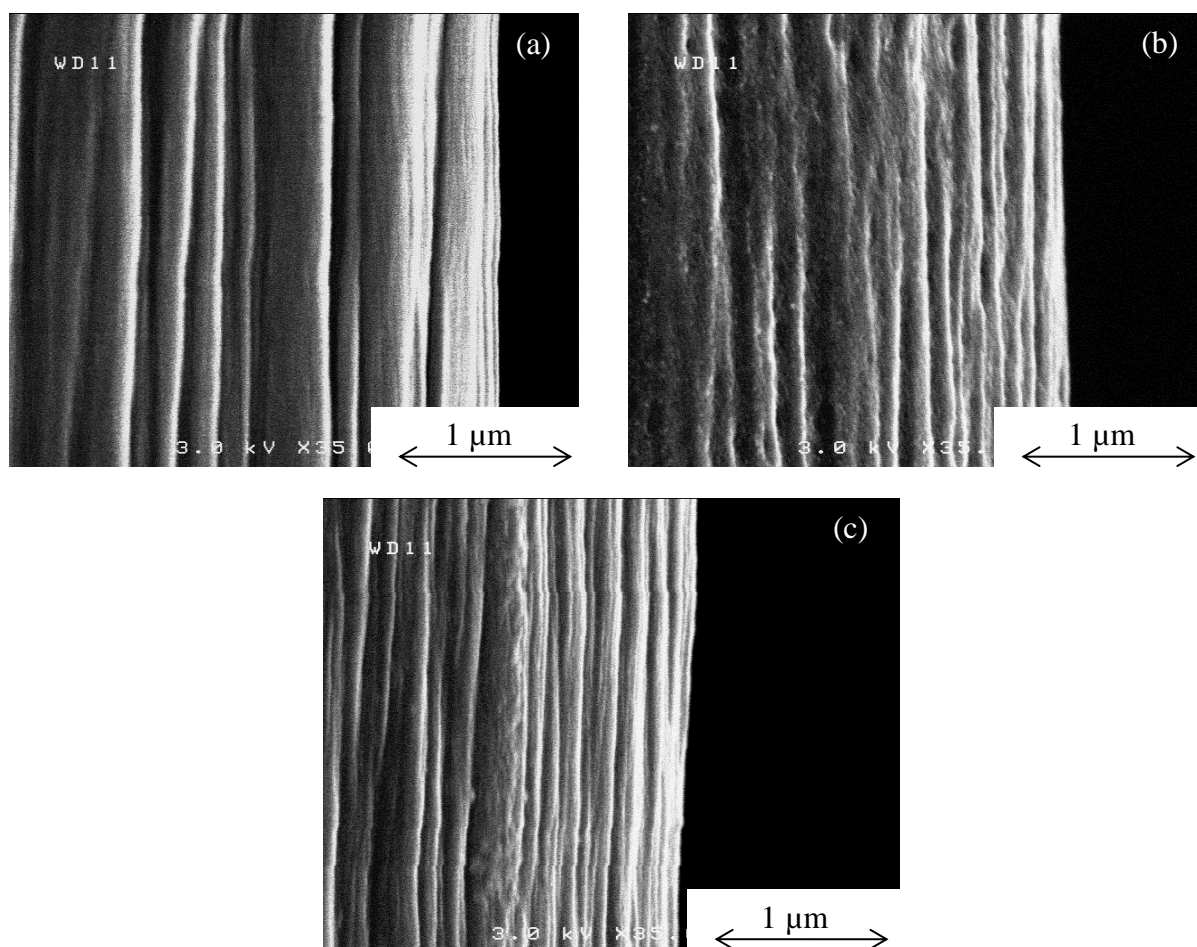
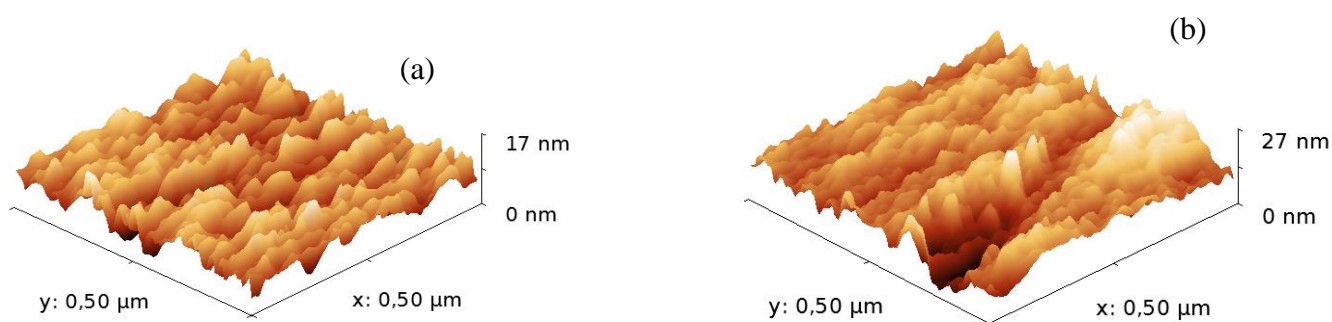
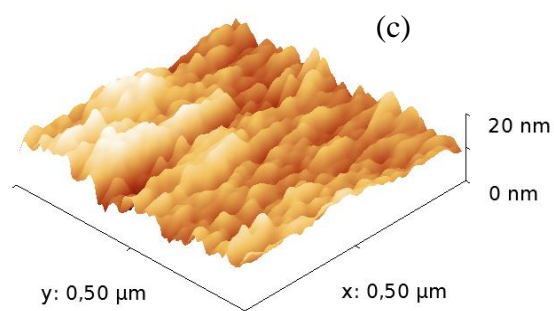


Figure 40 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) R, (b) OM₂ 1E et (c) OM₂ 3E.

De légères différences morphologiques sont identifiables, seulement entre les fibres R et OM₂ 1E. Un lissage de la surface associé à une légère atténuation des stries de filage couplé à une augmentation de la rugosité inter-stries est observé. Afin de compléter ces observations, une étude par AFM a été effectuée sur ces mêmes fibres.

La rugosité moyenne arithmétique (Ra) des fibres à l'échelle du nanomètre est alors évaluée et permet de quantifier des différences de l'ordre du nanomètre (résolution en Z de l'appareil). Dans le cas de cette étude, les mesures de rugosité ont été effectuées sur 10 zones de 100 x 100 nm² et sur un lot de 2 fibres de la même strate. Les images topographiques et les valeurs de rugosité sont présentées à la figure 41.

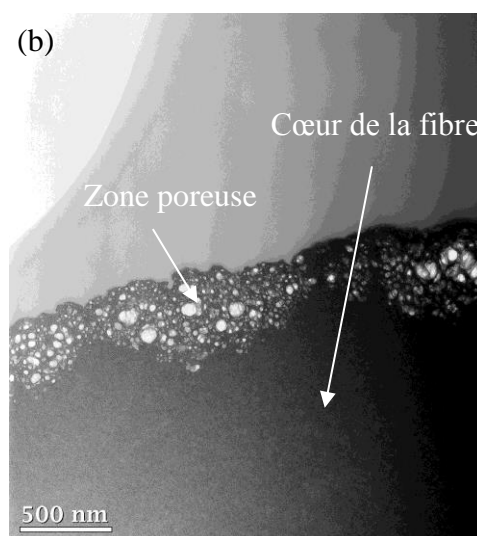
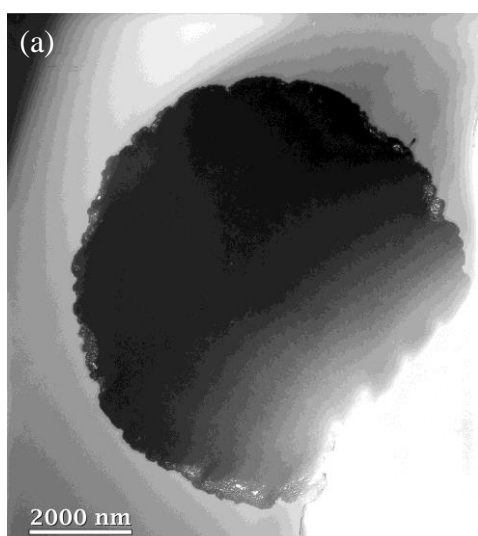




	Ra (nm)
R	$1,9 \pm 0,4$
OM₂ 1E	$2,0 \pm 0,4$
OM₂ 3E	$1,5 \pm 0,3$

Figure 41 : Topographie AFM et valeurs de Ra des fibres (a) R, (b) OM₂ 1E et (c) OM₂ 3E.

Les images topographiques montrent que la surface des fibres oxydées, notamment OM₂1E, présente moins de relief que celle des fibres R mais ceci est difficilement quantifiable. En effet, la rugosité moyenne arithmétique (Ra) traduit la moyenne des valeurs absolues des écarts entre le profil (sommet et creux) et la ligne moyenne de ce profil. Pour de faibles changements topographiques, il devient difficile de savoir si les variations sont induites par le traitement de surface ou par l'inhomogénéité des fibres. L'AFM ne permettant pas de mettre en évidence la présence de microporosité à la surface des fibres, des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont donc été effectuées sur les fibres R.



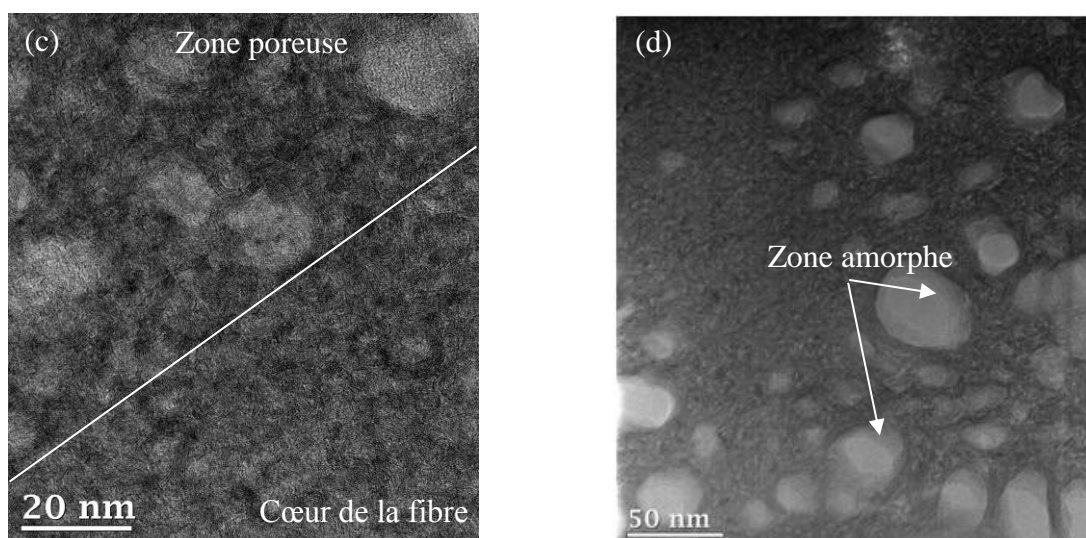


Figure 42: Fibres R observées en MET, (a) et (b) images en fond clair, (c) et (d) images hautes résolution.

La présence de microporosités, avec une répartition des pores en nombre et en taille très différente (≈ 10 à 100 nm), est observée à la surface des fibres (figure 42 (a) et (b)).

Les micrographies haute résolutions permettent de voir que cette microporosité fait partie intégrante de la fibre, c'est-à-dire qu'elle ne correspond pas à un dépôt, ni à des impuretés.

Une zone amorphe (correspondant à l'infiltration de la résine époxy utilisée pour la préparation des lames minces) est observable sur les parois de quelques pores (figure 42 (d)), traduisant le fait que cette porosité est partiellement débouchante.

La surface des fibres R semble montrer qu'il existe une hétérogénéité en taille et accessibilité des pores à laquelle s'ajoutent des irrégularités de type stries de filage.

Pour comparaison, des images MET des fibres OM₂ 1E ont été réalisées et sont présentées à la figure 43.

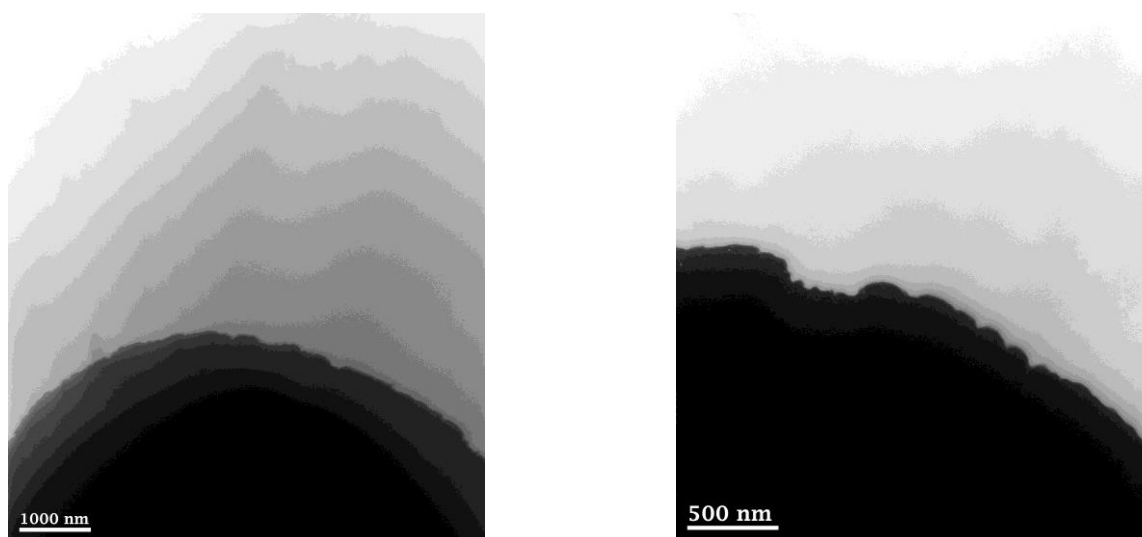


Figure 43 : Images MET en fond clair des fibres OM₂ 1E.

Les clichés ci-dessus montrent que le traitement d'oxydation ménagée tend à faire disparaître la zone poreuse de la surface des fibres, sans modifier à l'échelle de l'AFM la topographie de surface. Cette mise à nu de la fibre peut être favorable à un renforcement interfacial du fait d'une possible augmentation du contact fibre/matrice.

Les analyses morphologiques de surface MEB, AFM, MET semblent montrer que la surface des fibres après oxydation ménagée devient globalement plus homogène.

Pour appréhender l'impact des modifications de surface des fibres sur les propriétés mécaniques des fibres, des essais de traction monofilamentaire ont été réalisés.

3.3.2. Traction monofilamentaire.

Le tableau 19 présente les propriétés mécaniques après modifications par oxydation ménagée.

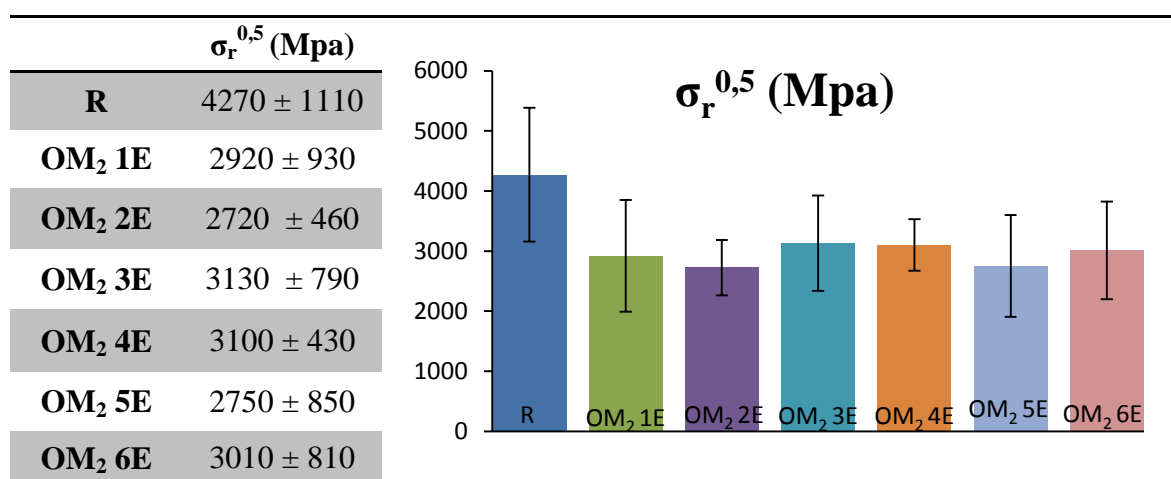


Tableau 19 : Propriétés mécaniques des fibres R et des fibres traitées par oxydation ménagée par flux alternés rapide.

Malgré un écart type important, il est possible de dire que le traitement d'oxydation ménagée a induit une diminution d'approximativement 25 % de la contrainte à rupture des fibres. Néanmoins, les valeurs obtenues restent acceptables pour l'application de cette étude.

3.3.3. Bilan.

Un état des lieux des modifications physico-chimiques de surface occasionnées par l'oxydation ménagée par flux alterné « rapides » vient d'être effectué. Il montre une modification homogène dans toute la préforme qui semble être induite par la création de nouveaux carbones de bords de plans principalement ex-C basaux. Ces derniers sont occupés par des fonctions oxygénées essentiellement carboxyliques. De plus, le traitement a entraîné la disparition de la zone microporeuse sub-surfacique observée sur les fibres R sans pour autant induire un changement de relief de la surface. Cependant, une diminution des propriétés mécaniques est constatée mais reste acceptable pour cette étude.

Il est maintenant nécessaire d'effectuer une densification par voie gazeuse de préformes traitées afin de savoir si les modifications de surface occasionnées par oxydation ménagée ont un impact sur la force de la liaison fibre/matrice.

Les propriétés de ces C/C sont présentées au chapitre 3 de ce mémoire. Il est maintenant intéressant d'étudier la deuxième sous-catégorie de traitement de surface, la voie humide et plus précisément l'oxydation anodique.

4. Traitement par oxydation anodique.

Pour renforcer la liaison interfaciale, le procédé d'oxydation anodique (anodisation) est envisagé. Dans le premier chapitre, il a pu être constaté qu'en fonction des conditions de traitement (densité de courant, électrolyte...), de nouveaux sites actifs peuvent être créés.

4.1. Anodisation par courant pulsé.

Dans la région proche de la surface des électrodes il se produit un échange de charges électriques par l'intermédiaire de réactions électrochimiques.

A l'anode (borne positive), il y a réaction d'oxydation ($Red \rightarrow Ox + e^-$) alors qu'à la cathode (borne négative) il y a réduction ($Ox + e^- \rightarrow Red$).

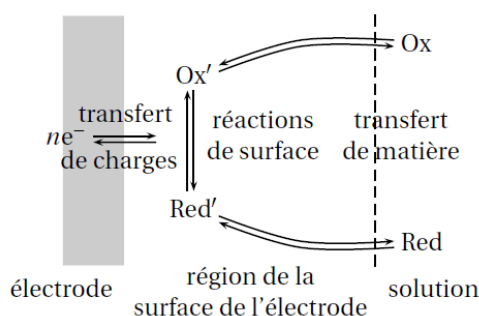


Figure 44 : Mécanismes généraux des réactions aux électrodes.

Ces réactions d'oxydoréduction vont consommer des espèces réactives entraînant un appauvrissement de ces dernières au voisinage des électrodes. Ce phénomène est prédominant devant le transport de matière par convection et migration assuré respectivement par l'agitation de la solution et la densité de courant. Il y a donc apparition d'un gradient de concentration appelé couche de diffusion (δ) entre le cœur de la solution et les électrodes. La figure 45 schématise ce phénomène.

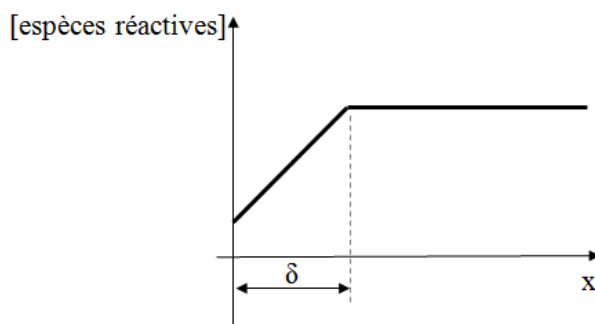


Figure 45 : Couche de diffusion (δ) dans un système électrochimique.

L'épaisseur de cette dernière est comprise entre 10 μm (cas de l'utilisation d'électrode tournante) et 300 μm (convection naturelle) [64].

Sachant que la distance moyenne entre fibres est de l'ordre de 6 μm , il convient de penser que la couche de diffusion va s'établir en surface de la préforme, c'est-à-dire que les espèces électroactives ne parviendront pas jusqu'aux fibres de cœur. Le traitement sera alors très inhomogène dans le volume de la préforme. Afin de diminuer ce phénomène, il est nécessaire d'inclure dans le temps de traitement total, des temps de pauses permettant la relaxation des contraintes imposées à la solution lors du passage du courant. De ce fait, dans le cadre de cette étude l'anodisation est effectuée en mode pulsé. Quel que soit l'électrolyte il est dilué avec de l'eau distillée, induisant la dissociation de celle-ci en dihydrogène à la cathode ($4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + 4\text{OH}^-$) et dioxygène à l'anode ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) lors du traitement.

4.2. Etude paramétrique.

L'anodisation en milieu sulfurique étant industriellement très répandue [65], il a donc été choisi d'utiliser cet électrolyte dans cette étude.

Les travaux de Cao [66] montrent la possibilité de traiter une préforme d'épaisseur 12 mm de manière homogène. Pour cela, il procède avec un temps de traitement de 1 min (t_{on}) et un temps de repos de 5 min (t_{off}), le tout répété sept fois. En procédant de la même manière, le pouvoir d'attaque du bain vis-à-vis des fibres de carbone est évalué. Pour cela, l'évaluation de la perte de masse (Δm) des préformes est déterminée en fonction de la concentration en acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$), de la densité de courant (J) et de la température du bain (T).

Le montage électrolytique est composé d'une alimentation en courant continu 0-50 A, d'une première plaque de graphite reliée à la cathode et d'une seconde reliée à l'anode où repose un échantillon de préforme (≈ 10 g). Le mode pulsé s'effectue de manière manuelle en arrêtant l'alimentation. La figure 46 schématise ce dispositif.

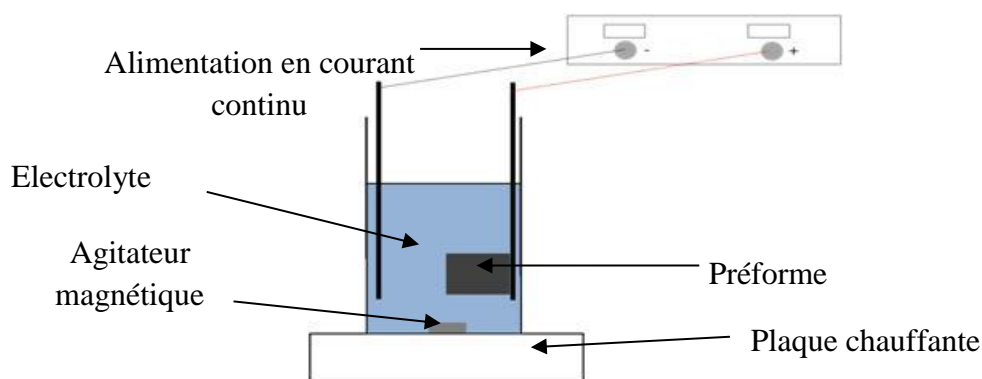


Figure 46 : Dispositif expérimental d'oxydation anodique.

Il est évident que ce montage n'est pas optimisé pour favoriser l'homogénéité du traitement dans le volume de la préforme. En effet, l'ajout d'une interface préforme/plaque de support, limite encore plus le contact de la préforme avec la solution. Néanmoins, les différents mécanismes d'attaque associés à ce procédé n'en sont pas modifiés.

L'influence de la concentration a été étudiée après avoir fixé arbitrairement $T = 60^\circ\text{C}$ et $J = 2 \text{ A/g}_{\text{de carbone}}$. La figure 47 présente la courbe expérimentale $\Delta m = f([\text{H}_2\text{SO}_4])$.

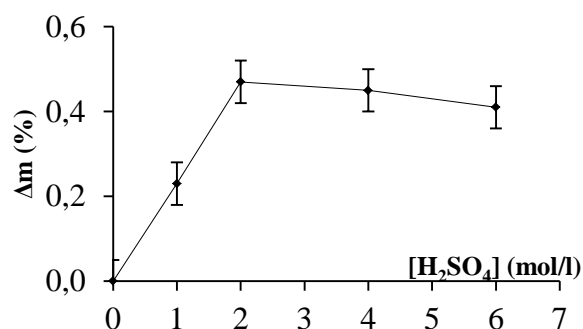


Figure 47 : Perte de masse des fibres en fonction de la concentration.

La perte de masse est faible et reste quasiment identique pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 2 \text{ mol/l}$, laissant penser que les espèces réactives sont en excès vis-à-vis des sites actifs potentiellement oxydables. L'influence de la densité de courant est maintenant étudiée pour $T = 60^\circ\text{C}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$. La figure 48 illustre la courbe expérimentale obtenue.

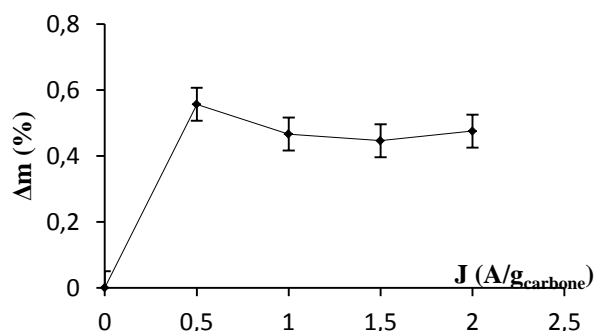


Figure 48 : Perte de masse des fibres en fonction de la densité de courant.

Un comportement identique à celui décrit à la figure 4 est observé, c'est-à-dire une faible perte de masse et un palier pour $J \geq 0,5 \text{ A/g}_{\text{carbone}}$. Ceci laisse penser que le transport de matière par migration devient non négligeable en dessous de cette valeur.

Le dernier paramètre étudié dans le cadre de cette étude est la température du bain. La figure 49 présente la perte de masse, obtenue pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$ et $J = 0,5 \text{ A/g}_{\text{carbone}}$, en fonction de la température.

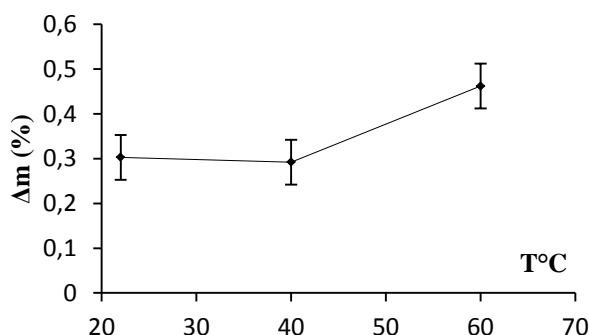


Figure 49 : Perte de masse des fibres en fonction de la température.

La perte de masse est stable et de l'ordre de 0,3% jusqu'à 40°C et croît pour atteindre 0,43 % à 60 °C, valeur limite pour des raisons de sécurité.

De ce fait, les paramètres expérimentaux retenus sont alors $J = 0,5 \text{ A/g}_{\text{carbone}}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$. Les paramètres expérimentaux étant maintenant définis, il convient maintenant d'évaluer la variation d'énergie de surface induite par ce procédé.

4.3. Propriétés de surface des fibres après traitement.

4.3.1. Caractérisation par CGI-DI.

Afin de favoriser l'homogénéité de traitement dans le volume de la préforme, le montage électrolytique précédemment utilisé est modifié de façon à pouvoir traiter une préforme entière. Les modifications sont les suivantes :

- Serrage de la préforme par deux plaques de graphite positionnées parallèlement aux fibres aiguilletées.
- la cathode est placée au centre des préformes afin d'améliorer la distribution des lignes de courant.

La figure 50 illustre ce montage. Une alimentation permettant des temps de pulse de l'ordre de la milliseconde est utilisée. Afin de ne pas modifier les comportements observés au paragraphe précédent, le même rapport entre temps de traitement et temps de relaxation est conservé. De ce fait, $t_{\text{on}} = 10 \text{ ms}$ et $t_{\text{off}} = 50 \text{ ms}$.

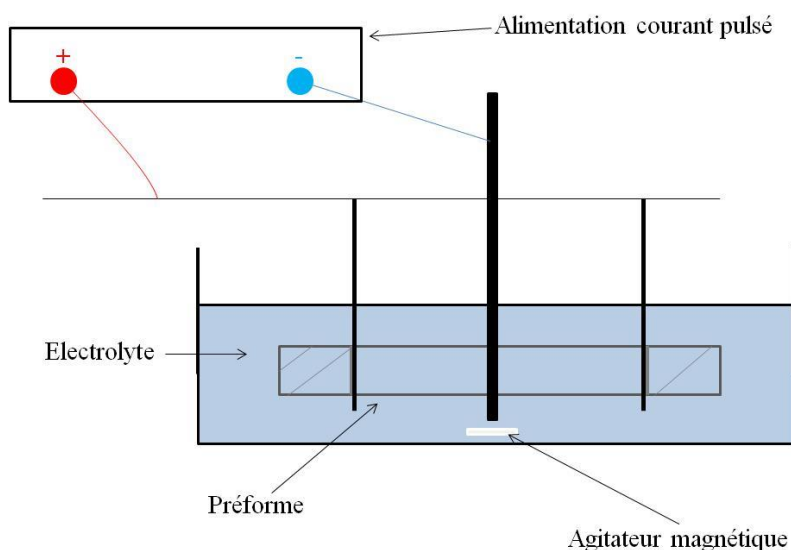


Figure 50 : Montage électrolytique avec cathode au centre des préformes.

Les fibres constituant la préforme ont été analysées par CGI-DI. Pour cela, la démarche de découpe de la préforme en 6 strates d'épaisseur 5 mm a été conservée. Les conditions de remplissage et d'analyse des colonnes chromatographiques sont identiques aux analyses précédentes. Le tableau 20 regroupe les valeurs de l'énergie de surface des fibres R et anodisées.

- Composante dispersive de l'énergie de surface.

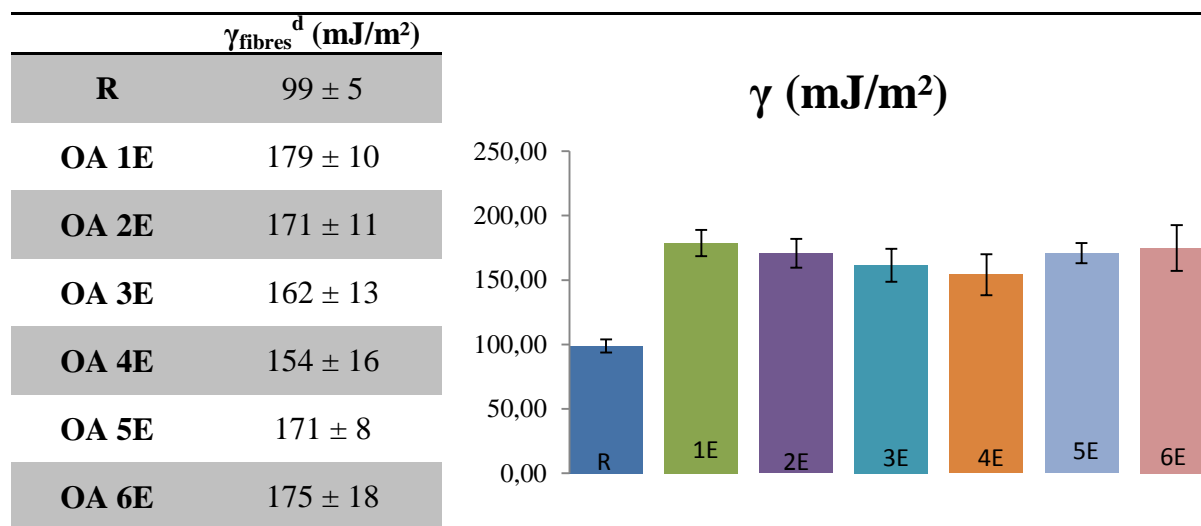


Tableau 20 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.

Il est intéressant de remarquer que la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres traitées a augmentée (pour comparaison $\gamma_{\text{fibresR}}^d < \gamma_{\text{fibresOM}}^d < \gamma_{\text{fibresOA}}^d$) et de manière quasi-homogène.

- *Indice morphologique.*

-

L'accessibilité des sondes ramifiées et cycliques est présentée aux tableaux 21 et 22.

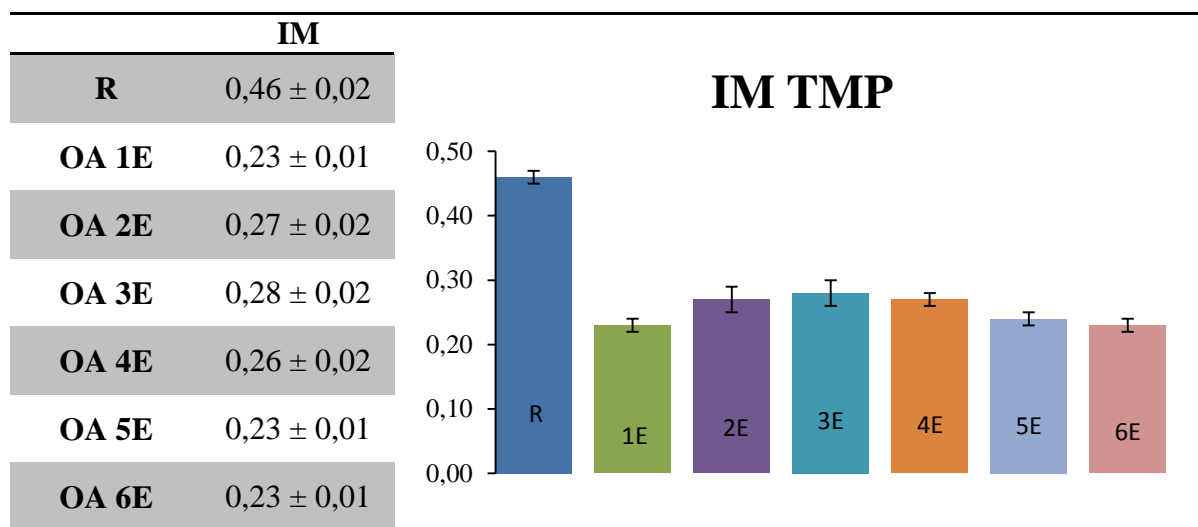


Tableau 21 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique obtenu avec le triméthylpentane.

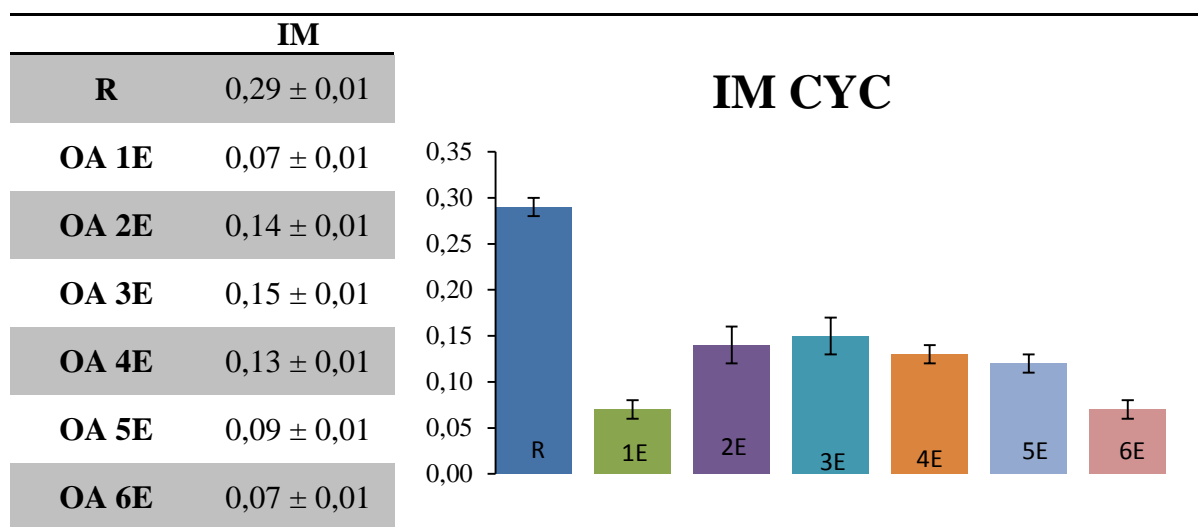


Tableau 22 : Indice morphologique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique obtenu avec le cyclooctane.

Les résultats d'indice morphologique traduisent une accessibilité réduite des molécules sonde (effet plus marqué pour le cyclooctane), c'est-à-dire l'augmentation de la nanorugosité. Il est nécessaire de compléter cette caractérisation pour pouvoir interpréter correctement ces valeurs.

- *Interactions spécifiques.*

L'évaluation du caractère acido-basique de la surface des fibres anodisées s'effectue comme pour celles traitées par oxydation ménagée, c'est-à-dire avec les molécules sondes acétone, chloroforme, tétrahydrofuranne.

Le tableau 23 regroupe les valeurs obtenues pour les fibres de référence et traitées.

	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{acétone}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{chloroforme}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{tétrahydrofuranne}}$ (kJ/mol)
R	-	-	-
OA 1E	18,7 ± 0,2	12,0 ± 0,2	13,0 ± 0,1
OA 2E	20,0 ± 0,2	11,7 ± 0,2	14,1 ± 0,1
OA 3E	20,2 ± 0,4	11,9 ± 0,4	16,2 ± 0,2
OA 4E	20,5 ± 0,2	12,0 ± 0,3	13,4 ± 0,1
OA 5E	18,2 ± 0,2	12,6 ± 0,3	15,1 ± 0,1
OA 6E	22,2 ± 0,2	12,9 ± 0,2	15,1 ± 0,1

Tableau 23 : Caractère acido-basique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.

Pour rappel, quand $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{tétrahydrofuranne}} > \Delta G_{\text{ads}}^{\text{chloroforme}}$ cela traduit que la surface des fibres a un caractère acide prédominant. Les fibres traitées par oxydation anodique ont dans l'ensemble un caractère acide prédominant. Cette caractérisation est complétée avec l'analyse XPS de 2 échantillons de fibres : OA 1E, OA 3E. Pour cette analyse, il est pris comme hypothèse que l'oxygène peut être lié en même temps au soufre et au carbone. La quantification des éléments est donnée au tableau 24.

	R	OA 1E	OA 3E
C_{1s} (%_{at})	95,5	76,7	84,8
O_{1s} (%_{at})	3,1	17,9	12,8
O_{1s}/C_{1s}	0,03	0,2	0,2
Si_{2p} (%_{at})	0,5	0,2	0,1
N_{1s} (%_{at})	1,1	1,0	0,9
S_{2p} (%_{at})	-	4,2	1,4

Tableau 24 : Quantification XPS des fibres R, OA 1E et OA 3E

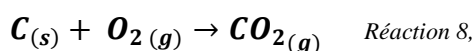
Par comparaison avec les fibres R, il est possible de constater que la proportion de carbones liés à l'oxygène des fibres anodisées a nettement augmentée. Il est intéressant de noter la présence de soufre en quantité non négligeable que ce soit pour les fibres OA 1E et OA 3E. La déconvolution du pic C_{1s} permet de donner des renseignements sur la nature des liaisons formées. Ces dernières sont regroupées au tableau 25

	R	OA 1E	OA 3E
C_{sp2} (%_{at})	71,0	56,8	62,3
C_{sp3} (%_{at})	7,4	6,0	5,0
COOH/C_{sp2}	0,009	0,005	0,006
COOR/C_{sp2}	0,02	0,05	0,06
C-O/C_{sp2}	0,05	0,05	0,06
C=O/C_{sp2}	0,03	0,03	0,03

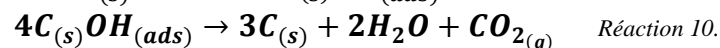
Tableau 25 : Liaisons chimiques, XPS.

Contrairement au traitement d'oxydation ménagée, il semble que l'augmentation de la proportion en oxygène présent à la surface des fibres soit due plus particulièrement à la création de fonctions de type COOR.

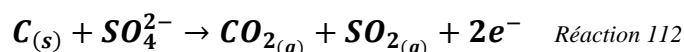
Toutes techniques de traitements de surface électrolytiques entraînent la dissociation de l'eau en dihydrogène à la cathode et en dioxygène à l'anode. Ainsi, deux mécanismes chimiques dus à ce phénomène peuvent être la cause de l'oxydation du carbone :



et/ou



Auxquels peut s'ajouter la réaction suivante [10] :



Cependant, il est difficile de dire quel mécanisme chimique d'oxydation des fibres est prédominant.

4.3.2. Spectroscopie RAMAN.

Pour rappel l'ordre/désordre graphitique de la surface des fibres est estimé en effectuant le rapport des intensités des pics $\frac{I_D}{I_G}$. Les valeurs présentées au tableau 26 sont la moyenne de dix mesures effectuées sur deux fibres de la même strate.

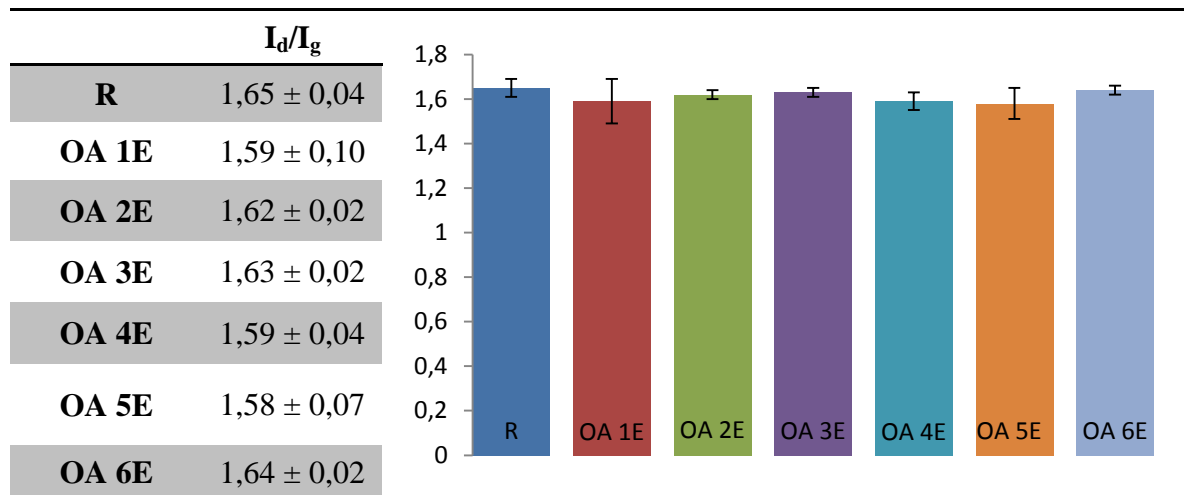


Tableau 26 : Indice d'ordre/désordre graphitique des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.

Le rapport des intensités I_d/I_g des fibres anodisées semble très légèrement inférieur à celui des fibres R pouvant traduire l'élimination des zones désorganisées. En d'autres termes, l'attaque s'effectue au niveau des sites actifs déjà présents. Il y a création de nouveaux sites actifs par dégagement de carbones de bord de plan [44]. De plus, étant donnée le faible écart entre les valeurs des fibres anodisées et de référence, il est possible de dire que l'oxydation anodique est un traitement se déroulant en extrême surface des fibres.

En couplant les résultats XPS et RAMAN, il est possible de dire que la faible accessibilité des molécules ramifiée et cyclique est due au positionnement des fonctions de surface sur les plans de graphène. Ces dernières empêchant le TMP et le CYC d'atteindre les nouveaux sites actifs vus par les alcanes linéaires. Une représentation schématique de la surface des fibres est présentée à la figure 50.

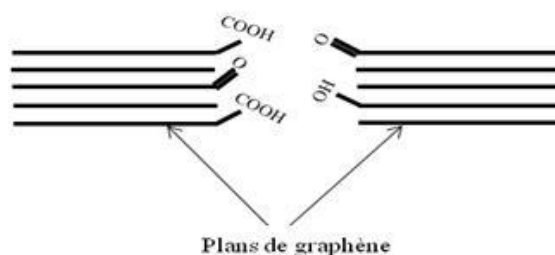


Figure 51 : Surface des fibres après anodisation.

Il est maintenant essentiel d'évaluer l'état de dégradation des fibres.

4.3.3. Morphologie/topographie de surface.

Une analyse par MEB sur les fibres R, OA 1E et OA 3E a été effectuée (Figure 52).

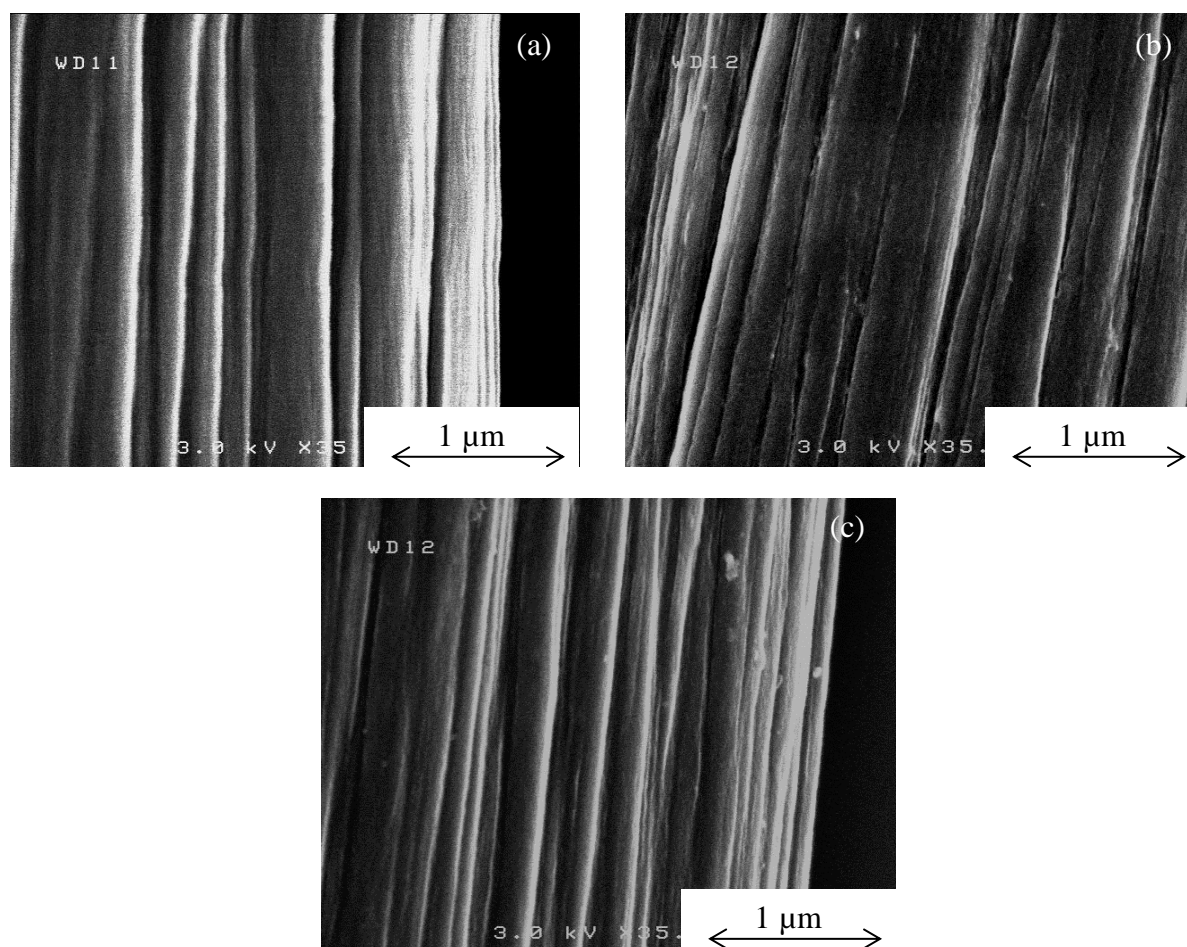
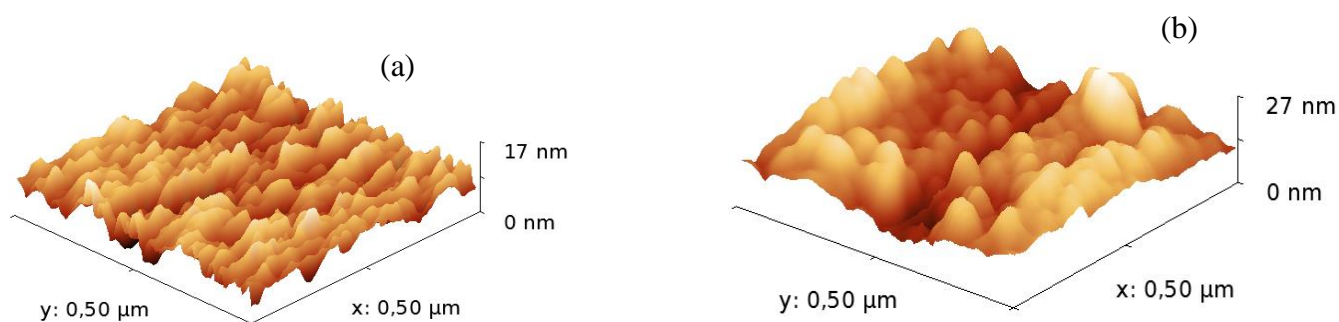
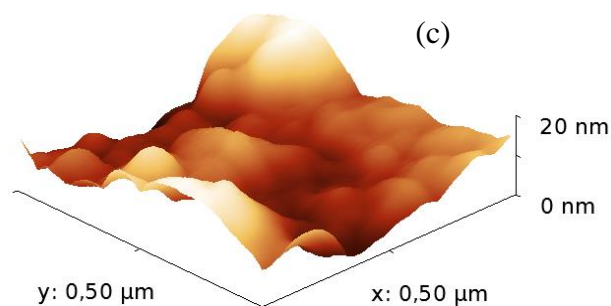


Figure 52 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) R, (b) OA 1E et (c) OA 3E.

Les micrographies de la figure 52 montrent qu'il n'y a pas d'atténuation des stries de filage comme il avait été observé sur les fibres traitées par oxydation ménagée. A cette échelle, la surface des fibres anodisées apparaît identique à celle des fibres R. Ceci est en cohérence avec la faible perte de masse mesurée.

Pour essayer de mettre en évidence des changements topographiques, une étude par AFM a été effectuée sur ces mêmes fibres. Pour rappel, c'est la rugosité moyenne arithmétique (R_a) des fibres qui est évaluée sur 10 zones de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ et sur un lot de 2 fibres de la même strate. Les images topographiques et les valeurs de rugosité sont présentées à la figure 53.





	Ra (nm)
R	$1,9 \pm 0,4$
OA 1E	$2,0 \pm 0,5$
OA 3E	$1,5 \pm 0,2$

Figure 53 : Topographie AFM et valeurs de Ra des fibres (a) R, (b) OA 1E et (c) OA 3E.

Les valeurs numériques de Ra ne sont pas représentatives de l'état de surface des fibres comme dans le cas des fibres traitées par oxydation ménagée. Cependant, d'après les images topographiques, la surface des fibres anodisées présente un relief moins accidenté que celle des fibres R avec des formes ovoïdes. Des analyses MET ont été effectuées pour compléter les observations faites sur la topographie de surface des fibres. La figure 54 présente des images en fond clair des fibres R et OA 1E.

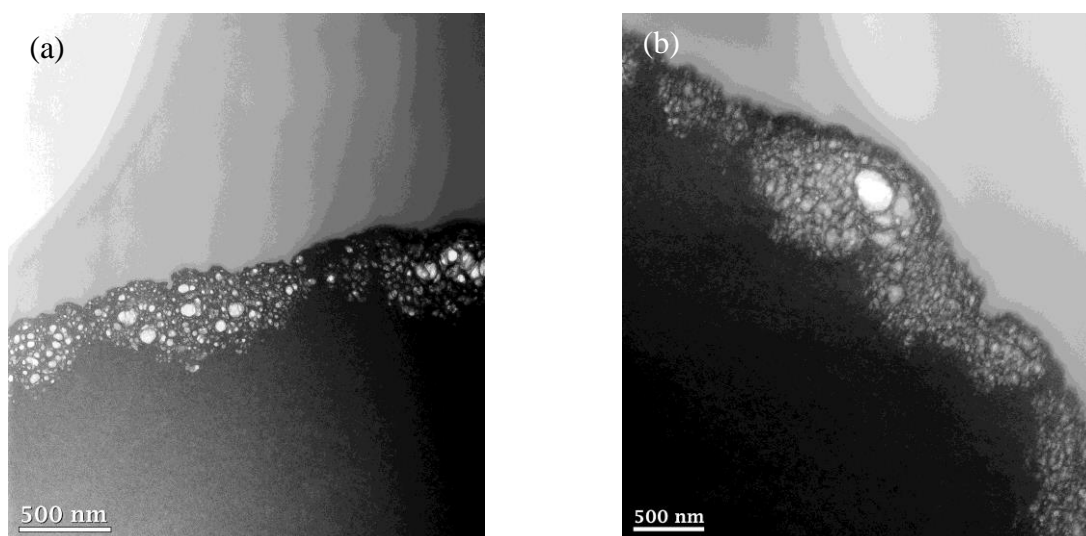


Figure 54 : Images MET en fond clair des fibres (a) R et (b) OA 1E.

Contrairement aux fibres traitées par oxydation ménagée, la surface des fibres anodisées est similaire à celle des fibres R (présence de microporosité).

De ce fait, il est possible de dire que l'anodisation est un traitement induisant des modifications en extrême surface des fibres. Ceci est en accord avec les pertes de masse mesurées. Les propriétés mécaniques des fibres sont maintenant évaluées par traction monofilamentaire.

4.3.4. Traction monofilamentaire.

Les essais de traction sont effectués comme décrits au paragraphe 3.3.2. et les valeurs de $\sigma_{0,5}^r$ de chaque strate présentées au tableau 27.

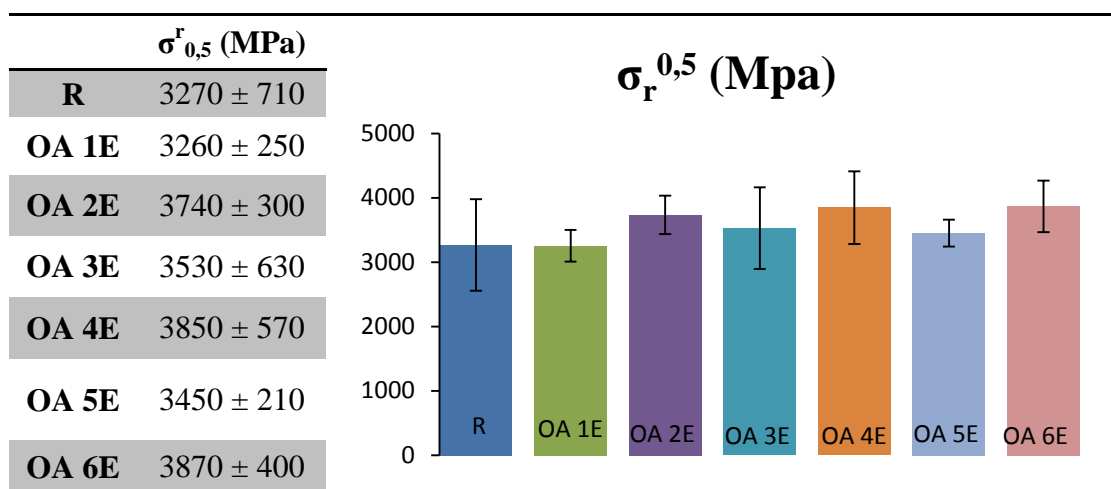


Tableau 27 : Propriétés mécaniques des fibres R et des fibres traitées par oxydation anodique.

Malgré un écart type important, aucune variation de la contrainte à rupture n'est observée, cela confirme que l'anodisation est un traitement de surface fin s'effectuant en extrême surface des fibres.

4.3.5. Bilan.

Tout comme pour l'oxydation ménagée, une évaluation des modifications de surface produites par l'anodisation a été effectuée. Une augmentation dans tout le volume de la préforme du potentiel d'interactions des fibres (supérieur à celui obtenu par oxydation ménagée) est observé avec création de nouveaux carbones de bord de plan par attaque des sites actifs déjà présents. Les fonctions de surface occupant ces derniers sont principalement de type ester carboxylique. Contrairement aux fibres traitées par oxydation ménagée, (i) la zone microporeuse sub-surfacique est toujours présente (ii) le relief mis en évidence par AFM semble s'être adouci. Il a été aussi mis en évidence que ce type de traitement n'induit pas de pertes de propriétés mécaniques. Les préformes anodisées sont alors densifiées par I-CVI, les propriétés de ces C/C sont présentées au chapitre 3 de ce mémoire.

5. Anodisation suivi d'un traitement thermique flash.

Le traitement d'oxydation anodique en milieu sulfurique peut avoir selon des travaux de Toyoda (cf. chapitre 1) deux conséquences.

L'une étant l'oxydation telle que décrite précédemment et l'autre est la possibilité de venir placer des composés intercalaires (GIC) (bisulfate de graphite [47]) entre les plans de graphène de la surface des fibres (phénomène d'intercalation). Si par la suite les fibres subissent un choc thermique à haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$), cela provoque un brusque changement de volume de ces composés ayant pour conséquence l'écartement des plans de graphène (phénomène d'exfoliation).

5.1. Caractérisation par CGI-DI.

Les conditions expérimentales d'anodisation sont identiques à celles décrites au paragraphe 4 de ce chapitre. Pour l'étude par CGI-DI, il est choisi d'utiliser comme référence les fibres anodisées. Une moyenne des valeurs de γ_{fibres}^d (OA), d'IM TMP(OA) et d'IM CYC(OA) est alors calculée et utilisée en comparaison avec les valeurs obtenues pour les fibres traitées par anodisation + choc thermique.

- *Composante dispersive de l'énergie de surface.*

Le tableau 28 regroupe les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres après traitement thermique avec $T_{\text{choc thermique}} = 1300^\circ\text{C}$. La température de 1300°C a été choisie afin de s'assurer que les fibres de cœur voient une température d'environ 1000°C . Le temps de traitement correspond à la capacité intrinsèque de montée en température du four et est d'environ 8 minutes.

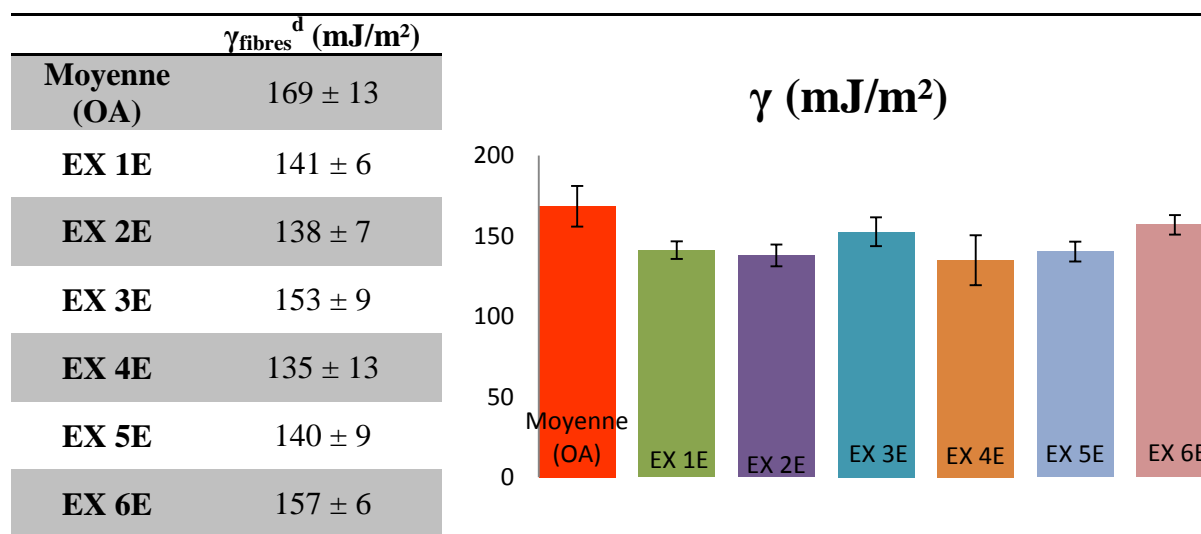


Tableau 28 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres anodisées + choc thermique.

Il est possible d'observer que le traitement d'anodisation + choc thermique entraîne une légère diminution des valeurs d'énergie de surface, par rapport à celles obtenues par oxydation anodique. Il est intéressant de remarquer qu'il n'y a pas d'inhomogénéité marquée de traitement dans le volume de la préforme.

- *Indice morphologique.*

L'accessibilité des sondes ramifiées et cycliques est présentée aux tableaux 29 et 30.

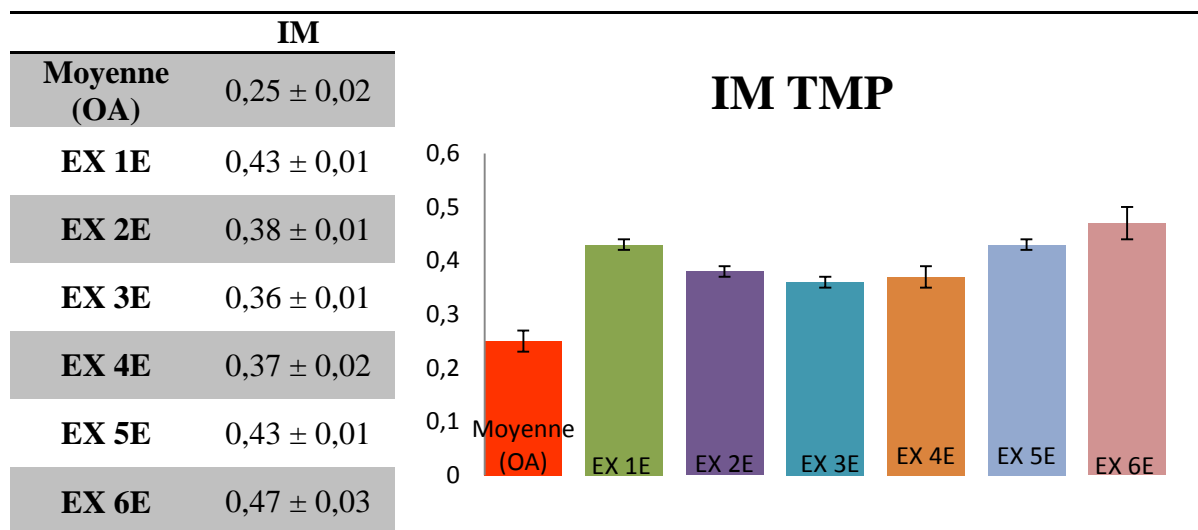


Tableau 29 : Indice morphologique obtenu avec le triméthylpentane des fibres anodisées + choc thermique.

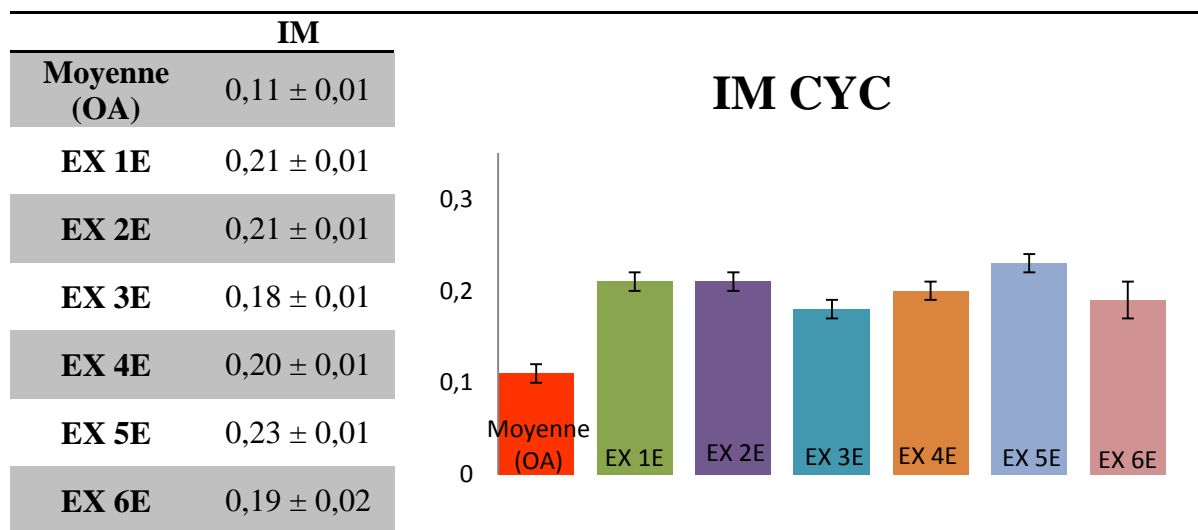


Tableau 30 : Indice morphologique obtenu avec le cyclooctane des fibres anodisées + choc thermique..

Par rapport aux fibres anodisées, les valeurs d'indice morphologique du triméthylpentane et du cyclooctane augmentent nettement, traduisant une meilleure accessibilité des sondes à la surface des fibres anodisées + choc thermique. Deux causes peuvent expliquer ce phénomène soit le départ des fonctions de surface (moins d'encombrement stérique), soit l'écartement des plans de graphène.

Il est intéressant de noter que pour le triméthylpentane, les valeurs obtenues à cœur de la préforme sont inférieures à celles des autres strates (proches de celles des fibres anodisées). Ce phénomène n'est pas observé pour celles obtenues avec le cyclooctane.

- *Interactions spécifiques.*

Les injections pour l'évaluation du caractère acido-basique de la surface des fibres anodisées s'effectue avec les molécules sondes Acétone, Chloroforme et Tétrahydrofuranne. Le tableau 31 regroupe les valeurs obtenues pour les fibres de référence et traitées.

	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{acétone}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{chloroforme}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{tétrahydrofuranne}}$ (kJ/mol)
Moyenne (OA)	$20,0 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,3$	$14,5 \pm 0,1$
EX 1E	$9,3 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,2$
EX 2E	$9,7 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,1$
EX 3E	$10 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,1$
EX 4E	$9,8 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,1$
EX 5E	$9,0 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,1$
EX 6E	$9,6 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,1$

Tableau 31 : Caractère acido-basique des fibres anodisées + choc thermique.

Les fibres anodisées + choc thermique ont globalement un caractère basique légèrement prédominant traduisant l'évacuation de COOR.

Cette caractérisation est complétée avec l'analyse XPS de 2 échantillons de fibres : EX 1E, EX 3E. La quantification des éléments est donnée au tableau 32.

	Moyenne (OA)	EX 1E	EX 3E
C_{1s} (%_{at})	80,8	95,8	96,4
O_{1s} (%_{at})	15,3	3,5	3,0
O_{1s}/C_{1s}	0,2	0,04	0,03
Si_{2p} (%_{at})	0,2	traces	-
N_{1s} (%_{at})	1,0	traces	traces
S_{2p} (%_{at})	2,8	0,7	0,6

Tableau 32 : Quantification XPS des fibres EX 1E et EX 3E.

Par comparaison avec la moyenne (OA), (i) la proportion de carbones liés à l'oxygène des fibres anodisées + choc thermique a nettement diminuée. Cependant il existe des fonctions oxygénées résiduelles en proportion équivalente à celles des fibres traitées par oxydation ménagée et (ii) la quantité de soufre a diminuée. Ceci pourrait expliquer la meilleure accessibilité des sondes ramifiée et cyclique.

Néanmoins, il est également possible que ceci soit dû à la rapide désorption des GIC induisant un léger écartement des plans de graphène. Pour essayer de mettre en évidence ce phénomène des analyses sur la topographie de surface à différentes échelles ont été effectuées.

5.2. Morphologie/topographie de surface.

Des observations par MEB sur les fibres EX 1E et EX 3E ont été effectuées (Figure 55).

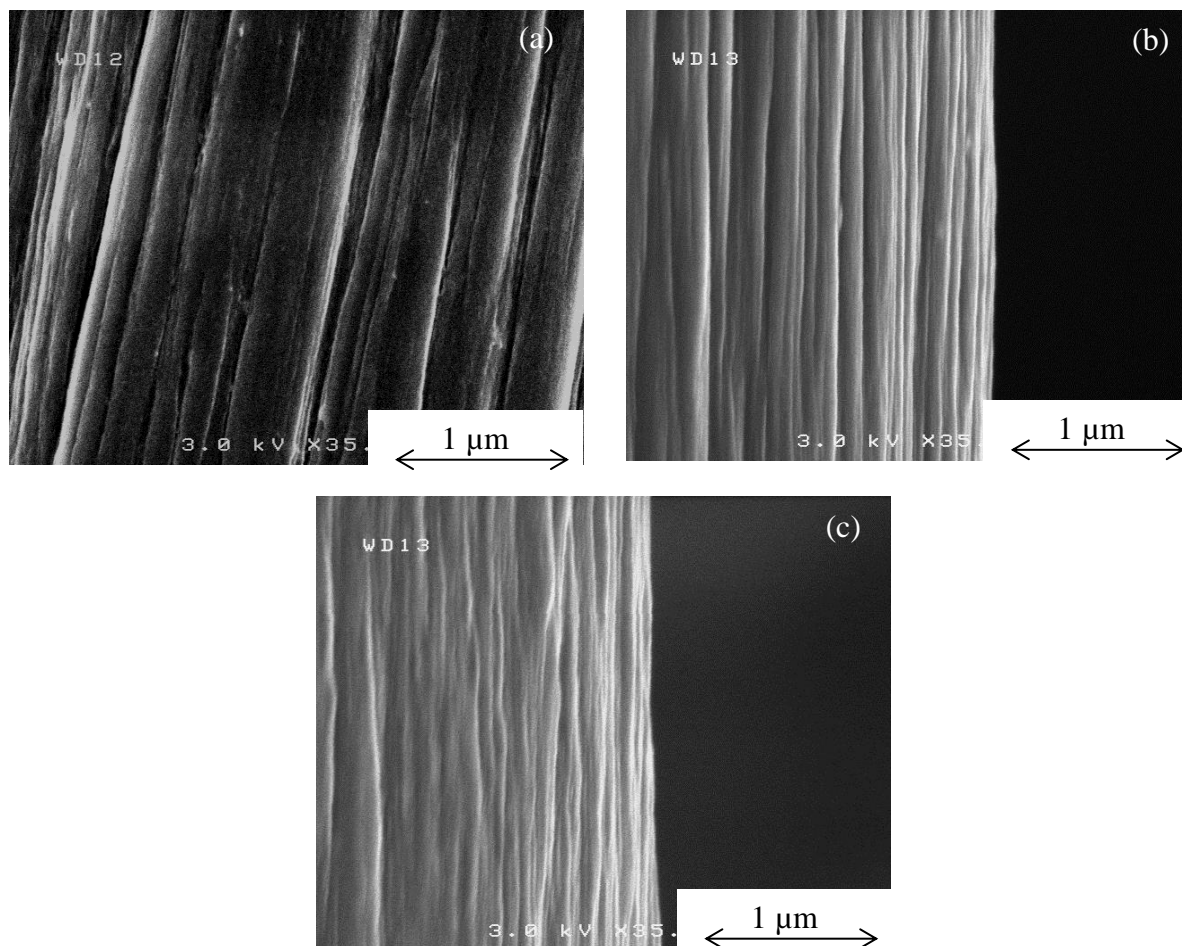


Figure 55 : Images MEB en électrons secondaires des fibres (a) traitées par oxydation anodique, (b) EX 1E (c) EX 3E

Les micrographies de la figure 55 ne montrent aucune variation topographique entre les fibres anodisées et anodisées + choc thermique. Pour mieux évaluer l'impact du traitement, il semble intéressant de diminuer l'échelle d'observation de la surface des fibres. Pour cela et compte tenu des observations MEB une analyse par AFM a été effectuée sur EX 1E. La figure 56 montre les images topographiques des fibres anodisées avant et après choc thermique.

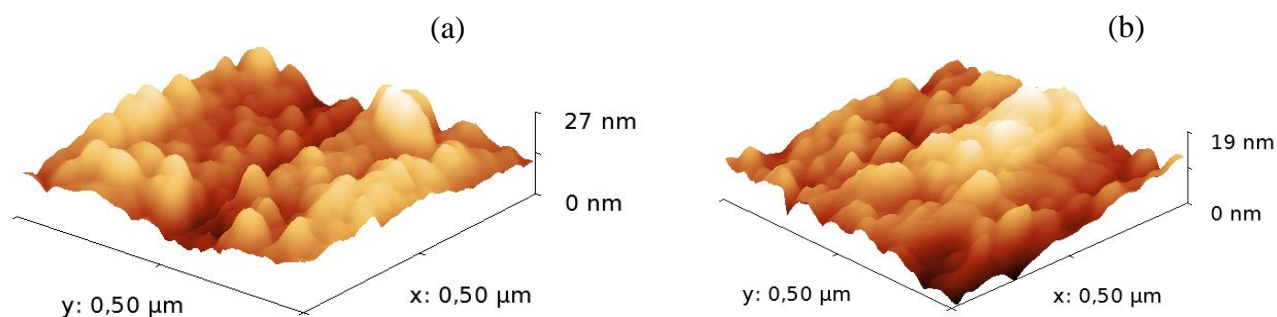


Figure 56 : Images topographiques des fibres (a) OA 1E et (b) EX 1E.

A cette échelle, aucun changement topographique n'est observable entre les fibres anodisées avant et après choc thermique. Des observations au MET ont alors été effectuées. Les figures 57 et 58 montrent des images haute résolution ($G = 270 \text{ K}$) des fibres OA 1E et EX 1E.

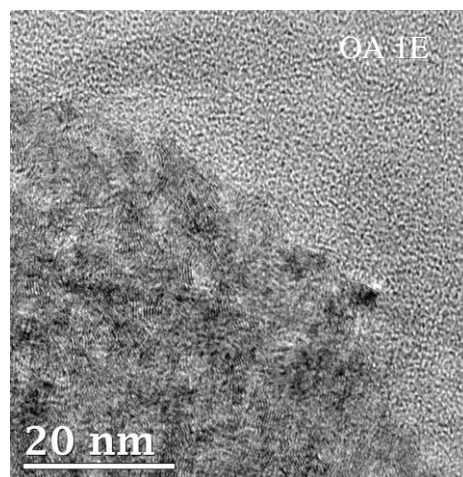
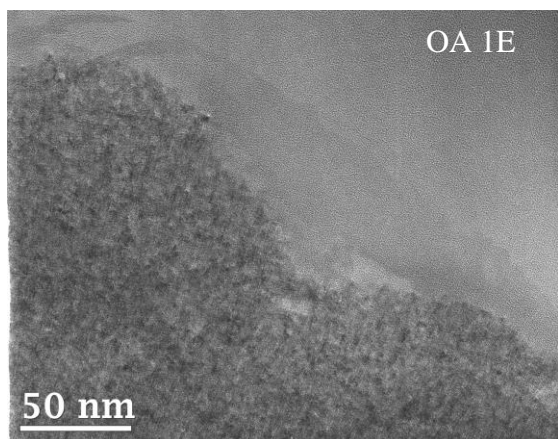


Figure 57 : Images MET haute résolution des fibres OA 1E

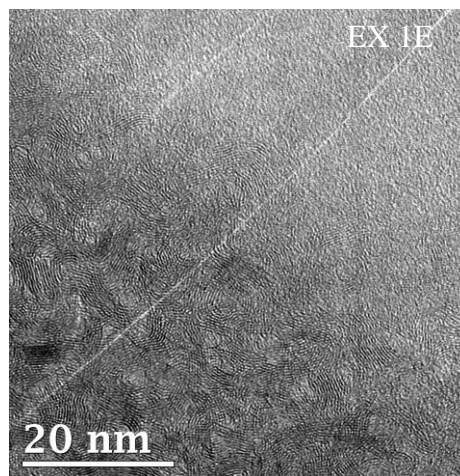
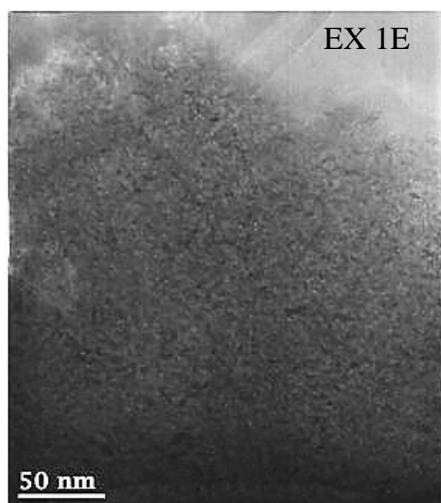


Figure 58 : Images MET haute résolution des fibres EX 1E

Les images de la figure 58 montrent la surface des fibres traitées par oxydation anodique + choc thermique et permettent de constater qu'il n'y a pas de changements significatifs de la morphologie par rapport aux fibres anodisées (figure 57). Les propriétés mécaniques de ces fibres sont maintenant évaluées.

5.3. Traction monofilamentaire.

La préparation des échantillons est identique à celle effectuée pour l'évaluation de la contrainte à rupture des fibres traitées par oxydation ménagée et anodisation. Le tableau 33 montre les valeurs de $\sigma_{r,0.5}^f$ de chaque strate.

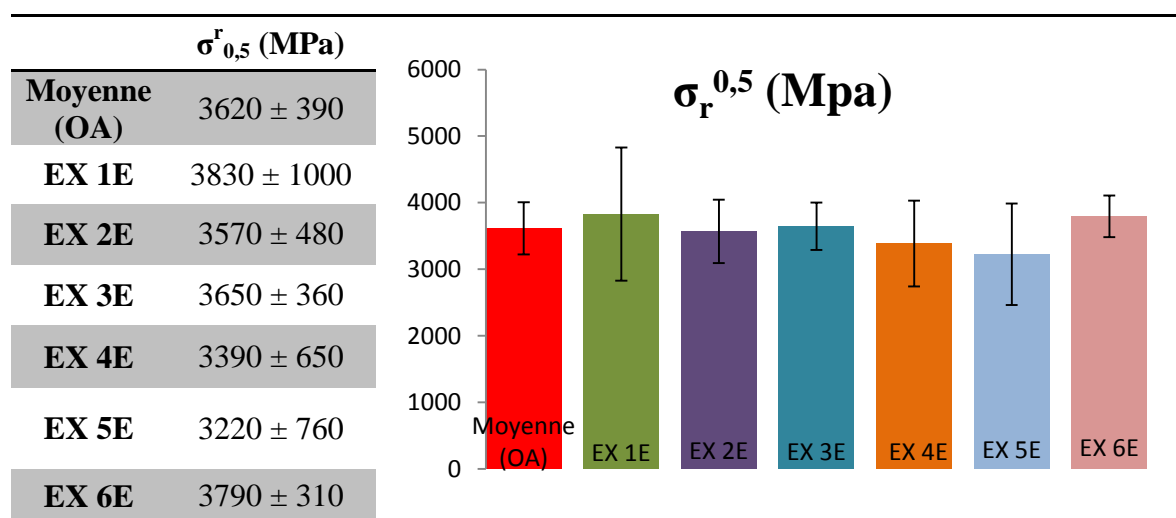


Tableau 33 : Propriétés mécaniques des fibres anodisées + choc thermique.

Malgré un écart type important, il est possible de constater qu'aucune variation de la contrainte à rupture des fibres n'est induite par le traitement thermique.

5.4. Bilan.

D'après les résultats de MEB, AFM, MET et de traction monofilamentaire, il ne peut pas être clairement mis en évidence le possible écartement des plans de graphène suite au choc thermique. Néanmoins, la modification de surface engendrée par ce traitement de surface présente une réactivité de la surface des fibres potentiellement intéressante. Pour cela il a été choisi de densifier des préformes traitées par anodisation + choc thermique. Les propriétés des matériaux composites obtenus sont données au chapitre 3.

Afin de mettre en évidence la présence de composés intercalaires et le phénomène dû au choc thermique, une étude sur fibres ex-brai anisotrope a été effectuée. En effet, ces dernières sont plus organisées (structure se rapprochant de celle du graphite), l'accessibilité à l'espacement entre les plans de graphène, c'est-à-dire l'intercalation est alors facilitée.

5.5. Etude sur fibres ex-brai.

Il a été choisi de mener une étude avec des fibres ex-Brai anisotrope Thornel® P100. La surface latérale et un faciès de rupture des fibres désensimées à 650°C pendant 15 minutes sont présentées à la figure 59.

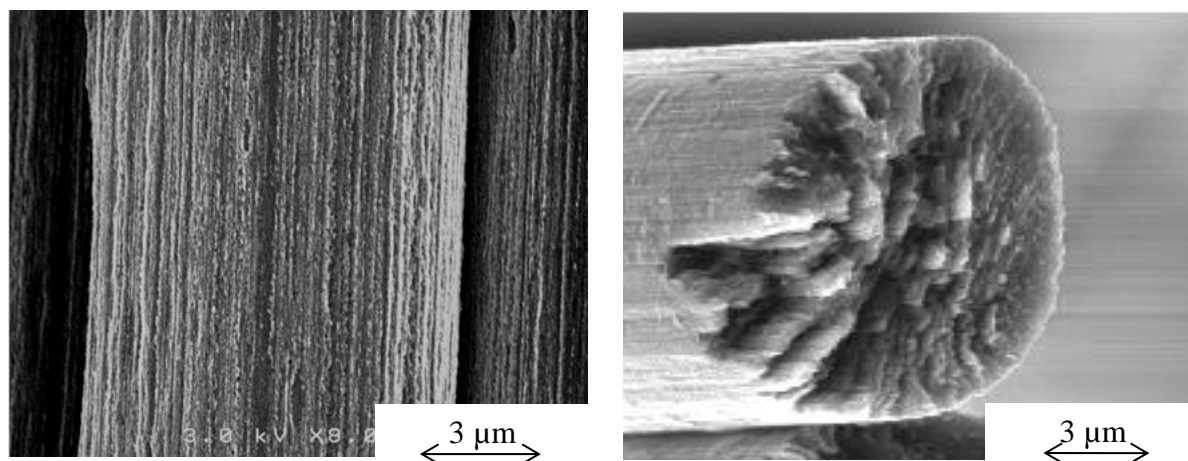


Figure 59 : Images MEB en électrons secondaires dans le sens longitudinal et transverse des fibres P100 désensimée.

La vue en section transverse montre que les fibres sont de type « oriented core » [67]. La figure 60 en présente un schéma.

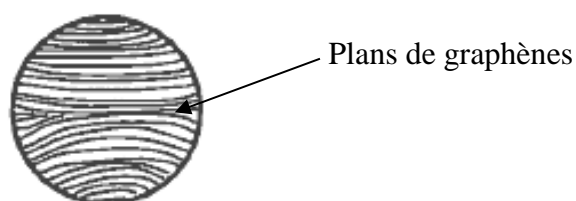


Figure 60 : Fibres ex-brai, structure « oriented core » [67].

Contrairement aux fibres ex-PAN, les plans de graphènes sont positionnés perpendiculairement à la surface des fibres favorisant ainsi l'incorporation d'intercalât.

Des traitements d'anodisation ont été effectués à 2 et 5 mol/l et l'état de dégradation des fibres a été analysé au MEB. La figure 61 présente les clichés obtenus avec une concentration de 5 mol/L.

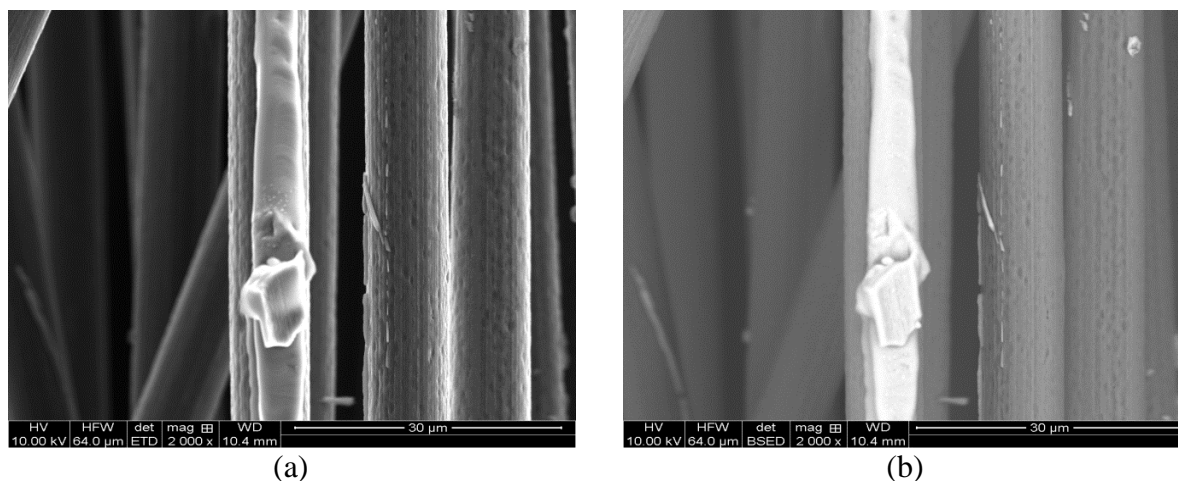


Figure 61 : Images MEB fibres P100 après anodisation à 5 mol/L, (a) observation en électrons secondaires, (b) observation en électrons rétrodiffusés.

D'importantes modifications de surface sont observables sur l'ensemble des fibres. En effet, il est possible de constater la formation non uniforme d'un composé. Cette caractéristique est aussi observable pour une concentration de 2 mol/L. L'analyse en électrons rétrodiffusés montre un contraste chimique entre les fibres et le composé.

Il est utile de noter que ce dernier se dégrade rapidement sous l'action du faisceau d'électrons, traduisant une sensibilité à l'échauffement et rendant difficile l'obtention de clichés à plus fort grandissement. Pour compléter ces observations une analyse par EDS a été réalisée. La figure 62 présente la zone d'analyse et sa composition élémentaire.

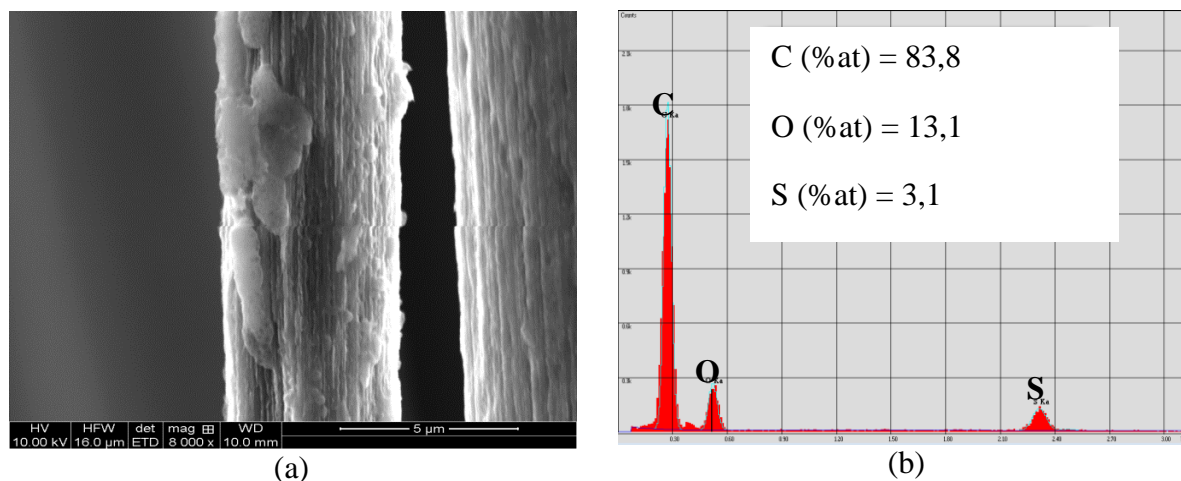


Figure 62 : (a) Image MEB de la zone d'analyse EDS, (b) analyse EDS.

L'analyse chimique permet de dire que ce composé est généré lors de l'anodisation étant donnée la présence de soufre.

Cette caractérisation est complétée par une analyse RAMAN sur ces composés entre 200 et 2200 cm^{-1} . La figure 63 montre les spectres avant et après traitement.

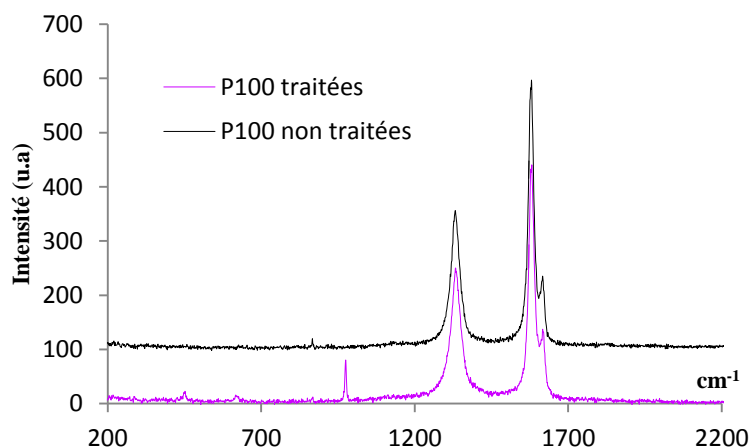


Figure 63 Spectres RAMAN sur fibres ex-Brai avant et après anodisation à 5 mol/l.

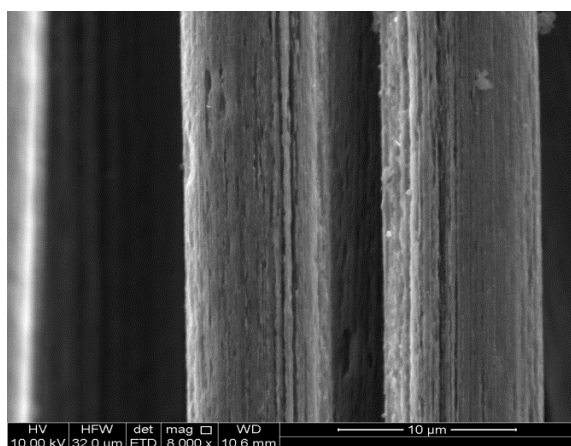
Il est possible de constater l'apparition de nouvelles bandes suite à l'anodisation. Le tableau 34 en présente les modes de vibrations correspondants.

450 cm⁻¹	Déformations asymétriques groupement SO ₃ [68]
620 cm⁻¹	Déformations aromatiques avec présence couple SO ₃ ⁻ / SO ₃ H [69]
975 cm⁻¹	Etirements symétriques SO ₄ ²⁻ [70]/composés trivalents en oxygène

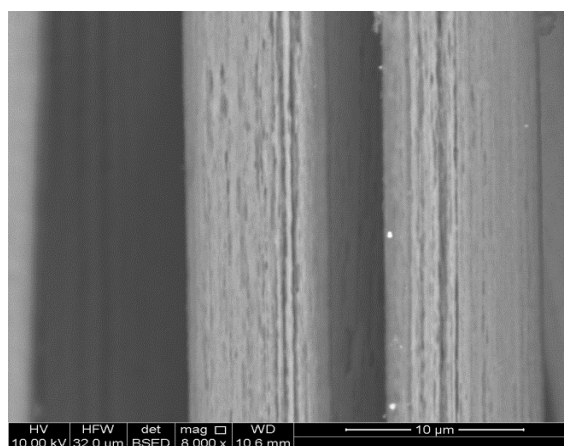
Tableau 34 : Modes de vibrations spectres RAMAN des fibres P100 anodisées.

Ainsi, il semble que ces composés soient de types carbonés associés à des groupements sulfonates.

Il est maintenant utile d'observer les changements morphologiques occasionnés par un choc thermique. La figure 64 présente les images MEB et une analyse par EDS des fibres traitées thermiquement.



(a)



(b)

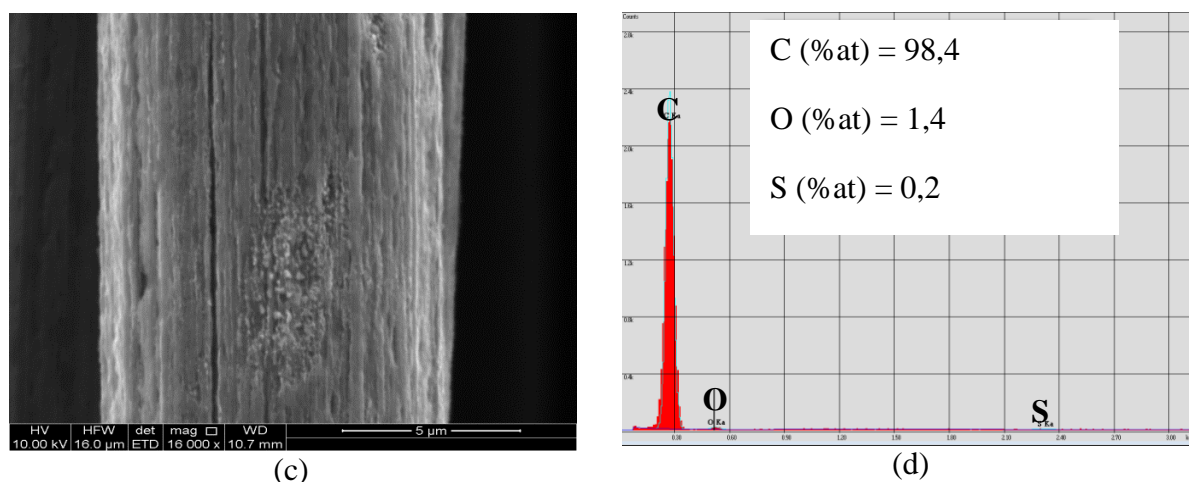


Figure 64 : Images MEB fibres P100 après traitement thermique flash, (a) et (c) observation électrons en secondaires, (b) observation en électrons rétrodiffusés, (d) analyse EDS.

Il est possible de constater (i) la disparition des composés issus de l'anodisation confirmée par le spectre RAMAN de la figure 65, (ii) des changements topographiques tels qu'une augmentation localisée de la rugosité et la présence de fissures dans le sens longitudinal des fibres.

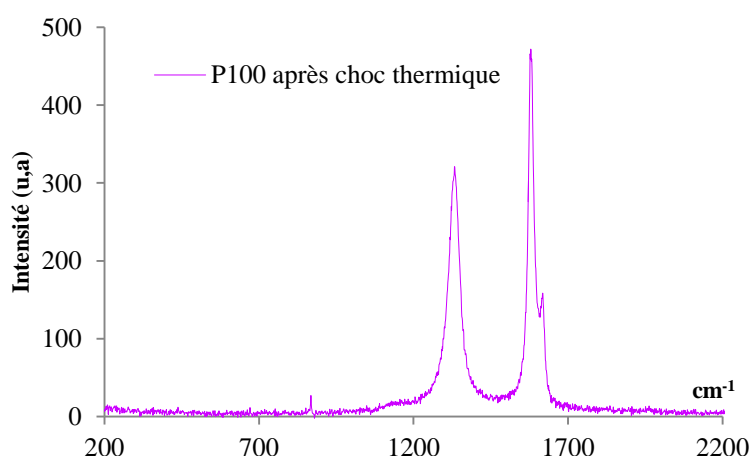
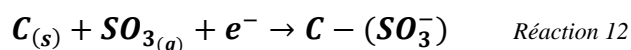
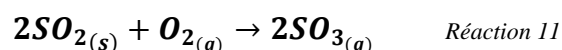
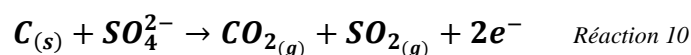


Figure 65 : Spectres RAMAN sur fibres ex-Brai après choc thermique.

Le rapide départ des composés sulfonates obtenus après anodisation entraîne un état de surface des fibres particulier. Il apparaît alors possible d'introduire le terme « d'exfoliation ». Un mécanisme d'intercalation peut maintenant être proposé:



Il est utile de noter que le trioxyde de soufre formé à la réaction 11 peut se lier au carbone par substitution électrophile. Une géométrie plane et une épaisseur inférieure à la distance inter-plan lui permettent de s'insérer entre les plans de graphènes.

Ce composé disposant maintenant d'un doublet non liant sur l'un des atomes d'oxygène, il est possible que ce dernier interagisse avec un carbone d'un plan supérieur ou inférieur pour former un intercalât. Une représentation schématisée en est donnée à la figure 66.

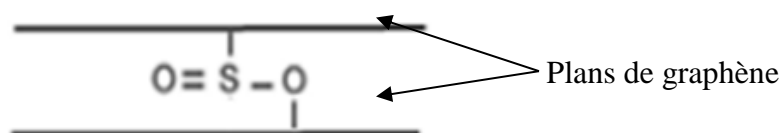


Figure 66 : Schéma d'un intercalât entre plans de graphène.

$\text{SO}_{3(g)}$ est le produit de la réaction d'oxydation de $\text{SO}_{2(g)}$ qui lui-même est le produit de la réaction d'oxydation du carbone par SO_4^{2-} .

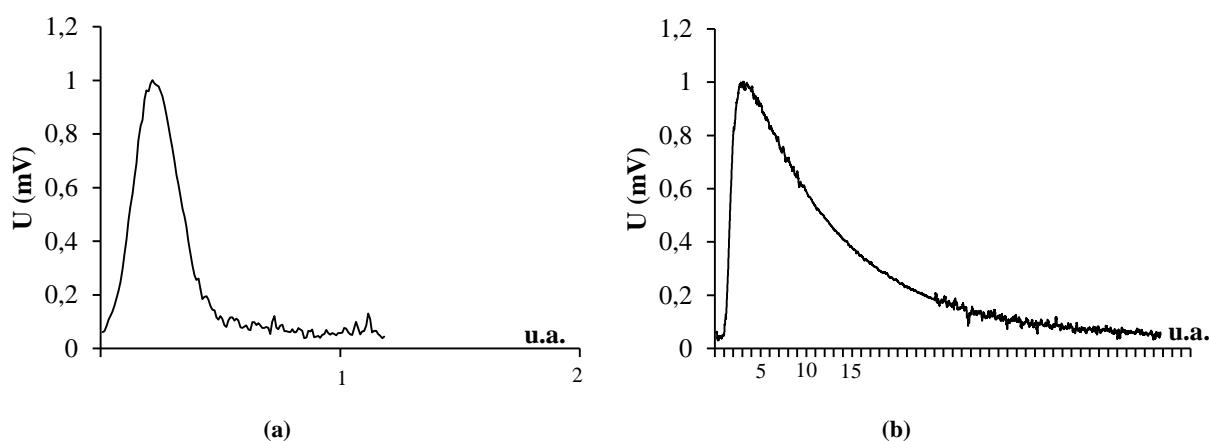
La concentration en ions sulfates est inférieure à celle de $\text{O}_{2(g)}$ naissant à l'anode (dissociation de l'eau). Ceci permet alors de dire que le phénomène d'intercalation est minoritaire devant l'oxydation du carbone par l'oxygène.

La déconvolution du spectre XPS du soufre (S_{2p}) obtenu sur fibres ex-PAN permet de montrer la présence de groupements sulfonates [71]. Il est alors possible d'extrapoler les phénomènes mis en évidence sur fibre ex-brai aux fibres ex-PAN constituant une préforme (cf. § 5).

Durant les analyses par CGI-DI, il a pu être constaté une déformation des pics (importante trainée du front arrière) plus marquée suivant le traitement. Le paragraphe suivant porte sur la compréhension de l'origine de cette dissymétrie.

6. Analyse du front arrière des chromatogrammes.

Les pics chromatographiques traduisent le comportement en adsorption des molécules sondes par rapport à la surface des fibres. La figure 67 présente ceux obtenus pour la fibre R et pour les fibres traitées par oxydation ménagée.



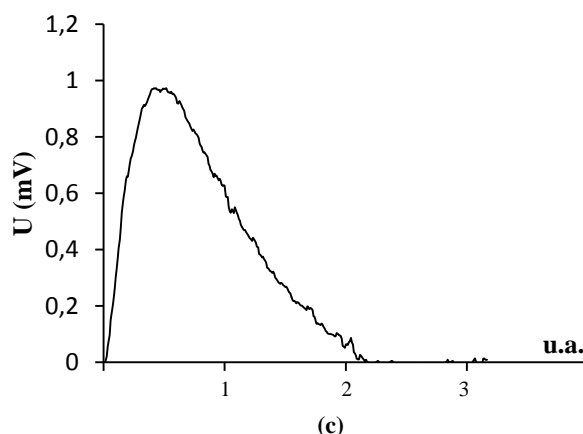


Figure 67 : Chromatogrammes de l'heptane, (a) fibres R, (b) fibres OM 1E, (c) fibres OM 3E.

La CGI-DI s'applique dans la partie linéaire des isothermes d'adsorption (isothermes des corps purs) appelé domaine de Henry. En d'autres termes, à dilution infinie, la quantité de molécules sondes adsorbées croît linéairement avec la concentration.

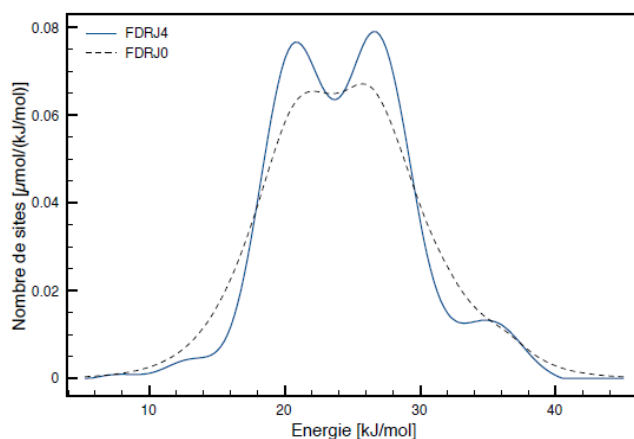
Dans ces conditions, les chromatogrammes sont d'allure gaussienne comme il est possible de l'observer à la figure 67(a). Cependant, en comparant l'apparence des pics de l'heptane (sonde choisie car utilisée dans toutes les analyses de CGI-DI) des fibres R et des fibres traitées par exemple par oxydation ménagée, il est possible de constater une importante déformation de ces derniers. En effet, l'allure de ces pics est caractérisée par un front avant vertical avec une trainée importante (front arrière plus diffus). Etant donné le caractère systématique du remplissage des colonnes, le facteur d'une colonne mal remplie créant des chemins préférentiels lors du passage des molécules sondes est écarté.

Ceci semble donc traduire la création d'un nouveau système d'adsorption, c'est-à-dire la présence d'une hétérogénéité énergétique à la surface des fibres. Deux types de sites d'adsorption sont alors présents, des sites qu'il est possible de qualifier de basses énergies et d'autres de hautes énergies. Les cinétiques d'adsorption/désorption sont alors différentes suivant le type de sites. Les interactions sont plus importantes pour les sites de hautes énergies et les molécules sondes désorbent plus lentement [72]–[74].

En d'autres termes, les traitements de surface appliqués sur les fibres créent de nouveaux sites d'adsorption différents de ceux présents sur les fibres d'origines R.

De plus, en comparant les chromatogrammes obtenus pour les différentes strates, il est possible de remarquer que l'asymétrie diminue lorsque la mesure est effectuée sur un prélèvement réalisé au cœur de la préforme. C'est-à-dire qu'à cœur les pics observés se rapprochent de celui de l'échantillon R. La surface de ces fibres est donc plus énergétiquement homogène.

A la suite de ces observations il serait intéressant de connaître la valeur de l'énergie des différents sites actifs présents à la surface des fibres. Cela peut être effectué par chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie. Un essai de faisabilité a été effectué, la figure 68 présente la fonction de distribution des sites d'adsorption présents à la surface des fibres R. Cette donnée est obtenue à 40°C à partir de l'injection de Pyridine dans une colonne chromatographique.



FDRJ4 : Fonction de distribution d'ordre 4,

FDRJ0 : Fonction de distribution d'ordre 0

Figure 68 : Fonction de distribution de pyridine à 30°C sur les fibres R.

Il est possible de constater que ces derniers sont compris entre 20 kJ/mol et 30 kJ/mol. Par conséquent, les différents traitements de surface ont dû augmenter le nombre de site d'énergie ≥ 30 kJ/mol.

Sachant que la matrice de carbone est obtenue à haute température (I-CVI), il convient de s'assurer que cette hétérogénéité énergétique de la surface des fibres est conservée lors d'un traitement thermique de ces dernières.

- *Influence de la température.*

En conservant l'exemple des fibres traitées par oxydation ménagée, un traitement thermique à 950°C sous atmosphère neutre (N_2) avec $\overrightarrow{v_{montée}} = 15^\circ C/min$ et un temps de palier de 1 heure a été effectué.

Les conditions d'analyse des colonnes chromatographiques ne sont pas identiques à celle de l'étape 2 du protocole expérimental, la température de 100°C donne des temps de rétention long > 30 minutes. Afin de limiter ce phénomène, la température d'analyse est fixée à 220°C.

Ceci est très intéressant et semble traduire le fait qu'après traitement thermique il y a augmentation des interactions entre les molécules sondes et la surface des fibres, l'évacuation des fonctions oxygénées laisse des sites actifs très énergétiques (liaisons pendants). De plus, la différence de valeurs de γ_{fibres}^{sd} entre les fibres R et celles traitées par les différents traitements de surface est conservée. Le même constat peut être fait pour l'ensemble des traitements (annexe A7). Le tableau 35 montre des exemples de valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres traitées par oxydation ménagée après traitement thermique à 950°C.

$\gamma_{\text{fibres}}^{\text{sd}} (\text{mJ/m}^2)$ après traitement	
	thermique
R	193 ± 15
OM₂ 1E	450 ± 24
OM₂ 2E	428 ± 43
OM₂ 3E	466 ± 29
OM₂ 4E	443 ± 29
OM₂ 5E	442 ± 17
OM₂ 6E	501 ± 19

Tableau 35 : Composante dispersive de l'énergie de surface des fibres OM₂ après traitement thermique à 950°C.

Il est maintenant intéressant d'observer l'évolution de l'hétérogénéité énergétique de la surface des fibres. La figure 69 montre les chromatogrammes de l'injection d'heptane dans une colonne de fibres R et OM₂1E après traitement thermique.

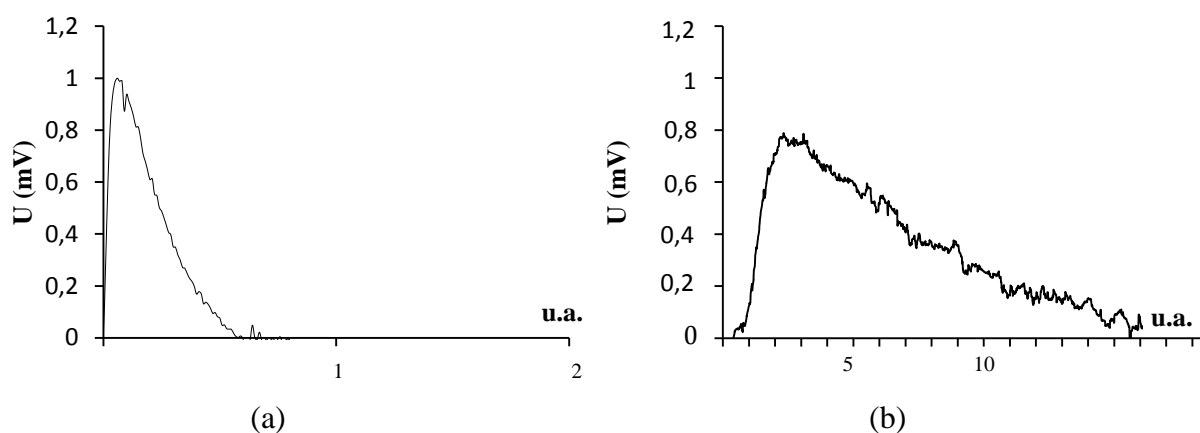


Figure 69 : Chromatogramme de l'heptane, (a) fibres R et (b) fibres OM 1E après traitement thermique à 950°C.

Les phénomènes observés lors de l'analyse par CGI-DI des fibres n'ayant pas subies de traitement thermique à 950°C (cf. figure 67) sont identiques à ceux après traitement thermique, c'est-à-dire qu'il y a déformation des pics chromatographiques des fibres traitées. Ceci traduit donc le fait qu'il y a conservation de l'hétérogénéité énergétique. Les sites de hautes énergies devraient être le lieu privilégié pour la croissance du pyrocarbone et donc induire une liaison fibre/matrice plus forte. Ainsi, il est possible de dire que les conclusions établies sur les modifications de surface des fibres lors de l'analyse CGI-DI à 100°C sont transposables à l'état de surface des fibres à 950°C.

Conclusion.

Dans le but d'accroître la liaison fibre/matrice, ce chapitre a permis d'exposer la mise au point des procédés de traitements de surface utilisés ainsi que les modifications de surface des fibres associées. Quatre traitements que sont le Corona, l'oxydation ménagée, l'oxydation anodique et l'anodisation + choc thermique ont donc été testés.

Dans le cadre du procédé Corona, l'utilisation de la CGI-DI permet de mettre en avant l'inefficacité du traitement pour une épaisseur de préforme de 5 mm. Cette voie de recherche a donc été écartée.

L'énergie de surface des fibres traitées par oxydation ménagée est augmentée de manière homogène dans le volume de la préforme notamment avec un traitement par flux alternés « rapides ». Les caractérisations complémentaires XPS, RAMAN, MEB, AFM, MET et traction monofilamentaire ont permis de montrer qu'il y a création de nouveaux carbones de bord de plan (ex-C basaux) avec fixation de composés oxygénés principalement carboxylique. De plus, le traitement entraîne un décapage de la surface des fibres par disparition de zones microporeuses qui devrait améliorer le contact entre fibre et matrice. Cependant, une diminution d'environ 25 % de σ^f est observée.

Pour l'oxydation anodique, il y a eu aussi augmentation homogène de $\gamma^{sd}_{\text{fibres}}$ mais de façon supérieure à celle obtenue par oxydation ménagée. Il a pu être mis en évidence la création de nouveaux sites actifs par dégagement de carbones de bord de plan et augmentation de la proportion de fonctions de surface ester carboxylique. La surface des fibres et les propriétés mécaniques des fibres sont équivalentes à celles mesurées avant oxydation anodique.

En ce qui concerne le traitement d'anodisation + choc thermique, ce dernier entraîne une diminution de $\gamma^{sd}_{\text{fibres}}$ par rapport à la nouvelle référence choisie qui est $\gamma^{sd}_{\text{fibres oxydation anodique}}$. Aucune autre modification de surface des fibres de types écartements des plans de graphène n'a pu être mise en évidence sur fibres ex-PAN. Pour cela, dans les mêmes conditions opératoires des essais d'anodisation + choc thermique ont été effectuées sur des fibres plus organisées de type ex-brai anisotrope. Ainsi, il a été observé sur la surface des fibres après choc thermique, des modifications pouvant être assimilées à un écartement des plans de graphène (intercalation puis exfoliation). La désomation de la raie du soufre (S_{2p}) obtenue par XPS sur fibres ex-PAN permet de transposer les observations effectuées sur fibres ex-brai aux fibres ex-PAN.

A cette étape, il a été choisi de densifier des préformes ayant subi les traitements d'oxydation ménagée, anodique et anodisation + choc thermique. Le prochain chapitre présente le comportement des composites C/C.

Chapitre 3

*Propriétés des composites à
interface modulée*

Introduction.

Les préformes constituées de fibres ex-PAN traitées par oxydation ménagée, oxydation anodique et anodisation + choc thermique ont été densifiées par voie gazeuse I-CVI.

L'impact des différentes modifications de surface des fibres (chapitre 2) sur la force de la liaison fibre/matrice des composites C/C est évalué principalement grâce à leurs comportements mécaniques. En effet, des essais en traction monotone et cyclée avec deux orientations fibreuses, le tout couplé à l'observation au MEB des faciès de rupture permet d'estimer qualitativement la force de la liaison fibre/matrice. De plus, des essais complémentaires tels que la résistance à l'oxydation et la mesure de la conductivité thermique sont aussi effectués.

Ainsi, de façon comparative avec un matériau de référence ($C_{\text{réf}}$) et connaissant les modifications de surface induit par chaque traitement, il est possible d'aboutir à une relation générale entre les propriétés de surface des fibres et celles des composites C/C.

1. Protocole de caractérisation.

La caractérisation des matériaux densifiés a pour objectif d'analyser l'impact des modifications de surface des fibres sur la force de la liaison fibre/matrice. En d'autres termes, une relation entre propriétés de surface des fibres et comportement des composites C/C a été établie.

Pour cela, une étude des propriétés macroscopiques (comportement mécanique en traction et leur résistance à l'oxydation) des matériaux a été réalisée. La même procédure est appliquée pour chaque composite et est présentée de façon schématique à la Figure 70.

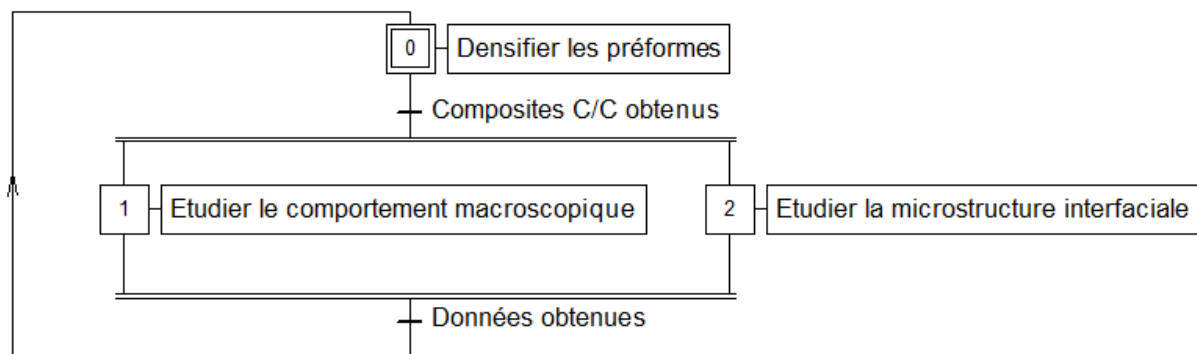


Figure 70 : Protocole de caractérisation.

Etape initiale, les préformes ayant subies les traitements d'oxydation ménagée, oxydation anodique et anodisation + choc thermique sont densifiées par I-CVI.

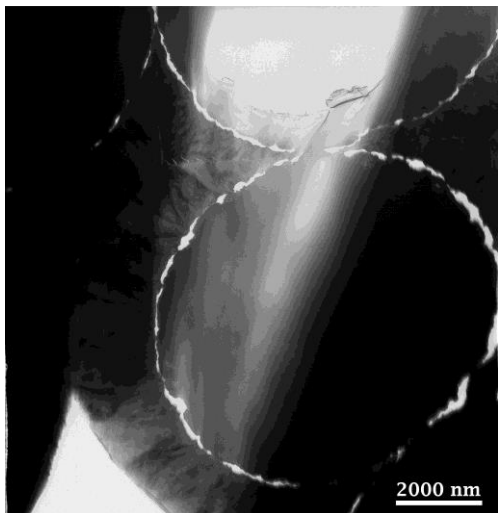
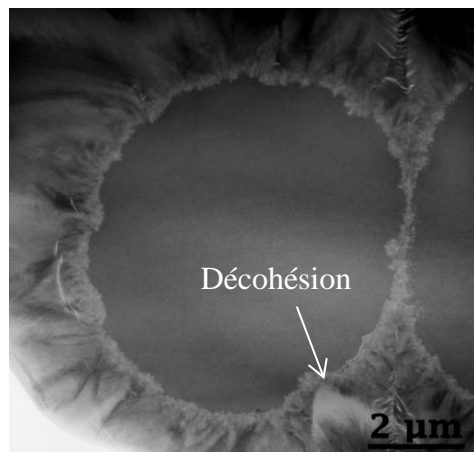
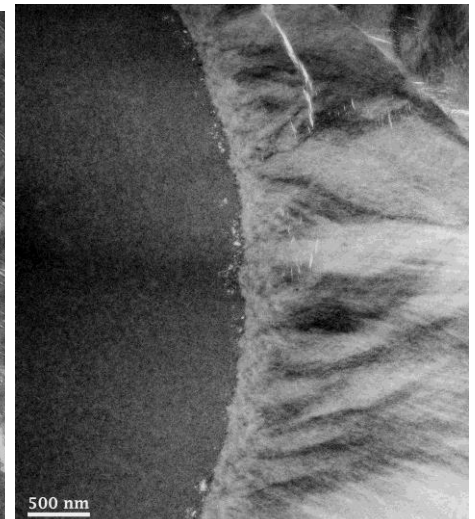
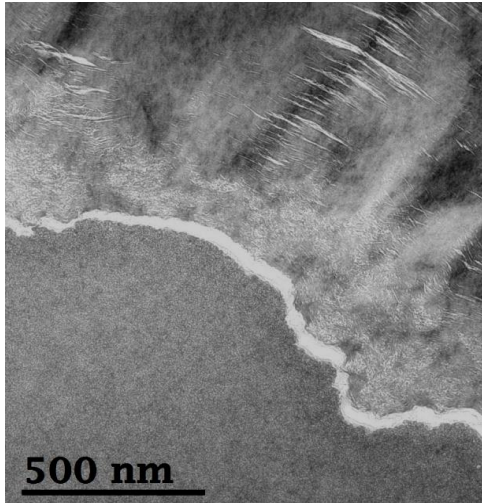
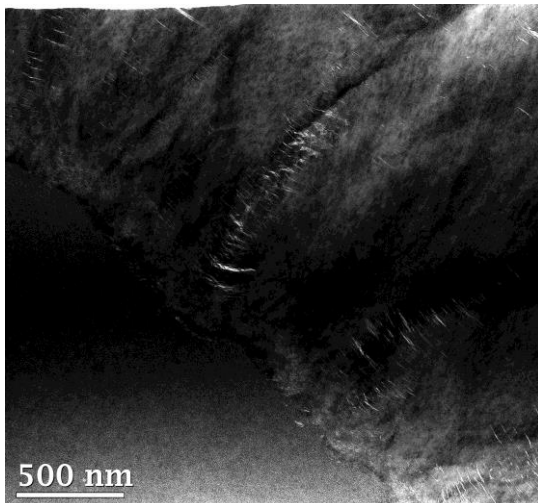
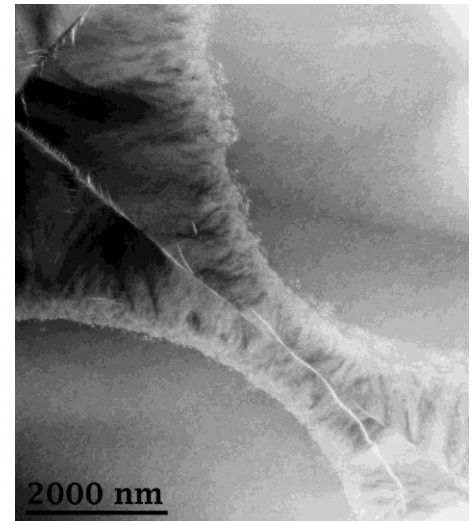
Etape 1, prélèvement dans chaque matériau à interface modulée d'éprouvettes destinées à des essais de (i) traction avec observation au MEB des faciès de rupture, (ii) résistance à l'oxydation et (iii) conductivité thermique.

Ceci afin d'associer ou non la modification de surface et le comportement global des composites, c'est-à-dire de relier modification de surface et comportement global des composites.

Etape 2. Analyse de la microstructure interfaciale par observation au MET des matériaux composites après élaboration.

2. Microstructure interfaciale.

L'observation au microscope électronique en transmission des interfaces fibre/matrice permet l'analyse de l'état de décohésion initial (avant sollicitations) des matériaux composites à interfaces modulées par oxydation ménagée (C_{OxM}), par oxydation anodique (C_{OxA}) et par anodisation + choc thermique ($C_{OxA+\theta}$). Une première appréciation du renforcement de la liaison interfaciale peut être effectuée. La figure 71 en présente les clichés à différents grossissements. Il est utile de noter qu'au moment de la rédaction de ce mémoire les lames minces du matériau C_{OxA} sont en cours de préparation.

 $C_{réf}$  C_{OxM}  $C_{OxA+\theta}$ 

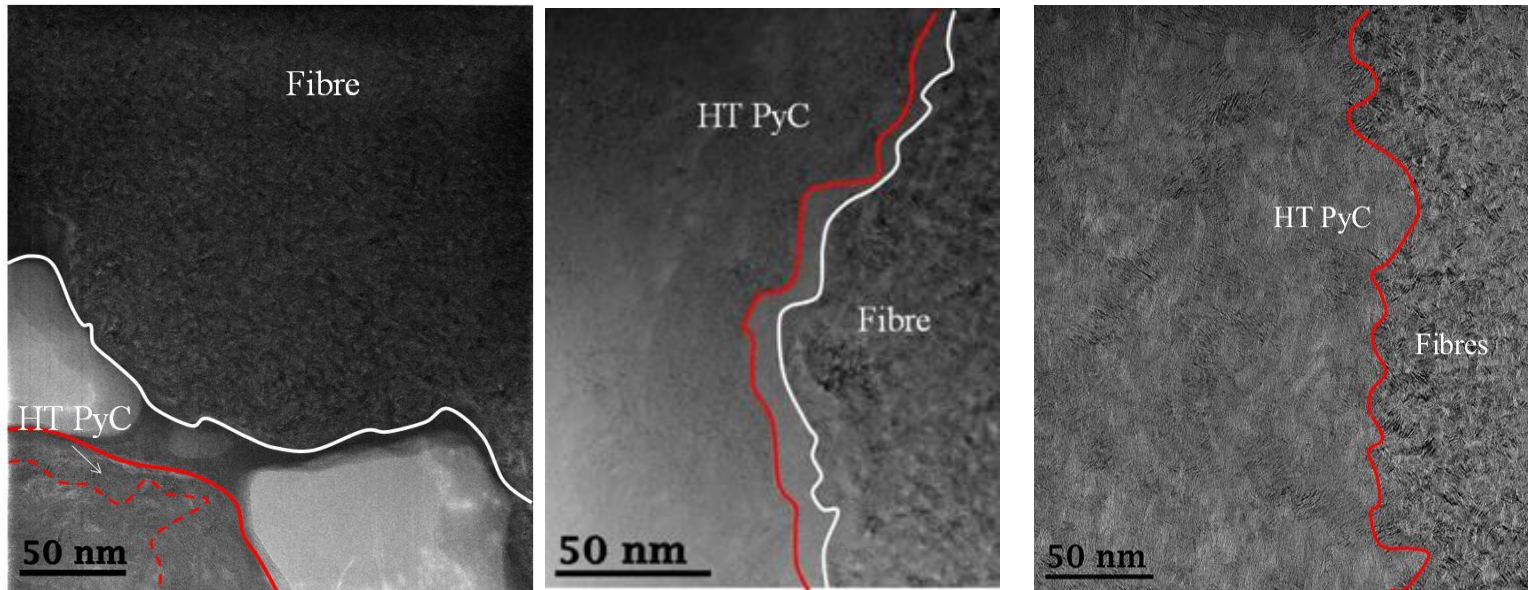


Figure 71 : Clichés MET des matériaux $C_{\text{réf}}$, C_{OxM} et $C_{\text{OxA}+0}$

Des décohésions fibre/matrice générées par les contraintes thermiques résiduelles [5] sont observables dans les matériaux $C_{\text{réf}}$ et C_{OxM} , avec une importante hétérogénéité en nombre pour le matériau de référence. La taille des zones décohérées semblent être plus importante pour $C_{\text{réf}}$ que pour C_{OxM} et laisse alors penser que la force de la liaison fibre/matrice est plus importante pour ce dernier.

En ce qui concerne le $C_{\text{OxA}+0}$ sur l'ensemble des zones observées, aucune décohésion n'est observée traduisant le fait d'un renforcement interfacial. En se basant sur l'état de surface évalué au chapitre 2, il peut être envisagé la même observation pour le C_{OxA} . Il est nécessaire de compléter ses observations avec les propriétés mécaniques des composites.

3. Essais de traction.

Afin d'observer l'influence des différents traitements de surface des fibres sur la force de la liaison fibre/matrice, des essais mécaniques de type traction sont effectués.

3.1. Appareillages et éprouvettes.

La machine de traction utilisée est une machine électromécanique à traverse mobile INSTRON 4505 avec un montage à mors hydrauliques. Les déformations longitudinales sont mesurées grâce à deux extensomètres à contact placés en vis-à-vis sur l'éprouvette. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0,1 mm/min. En parallèle, un capteur piézoélectrique fixé sur le mors du haut permet la détection au cours de la sollicitation, des événements acoustiques correspondant à la rupture des différents composants (matrice, interfaces, fibres). Les éprouvettes utilisées sont de types barreaux de dimensions $130 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$ et $110 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ avec une orientation fibreuse respective $[0, 60, -60]$ et $[90, 30, -30]$ par rapport à la direction de sollicitation.

La figure 72 montre un schéma de ces éprouvettes. Il est aisé de comprendre que l'intérêt de la sollicitation avec une orientation [90, 30, -30] est de mettre plus en avant la contribution de la force de la liaison fibre/matrice.

Des talons en aluminium ont été collés à chaque extrémités des barreaux afin d'assurer leur maintien pendant les essais et d'éviter l'endommagement des talons des éprouvettes.

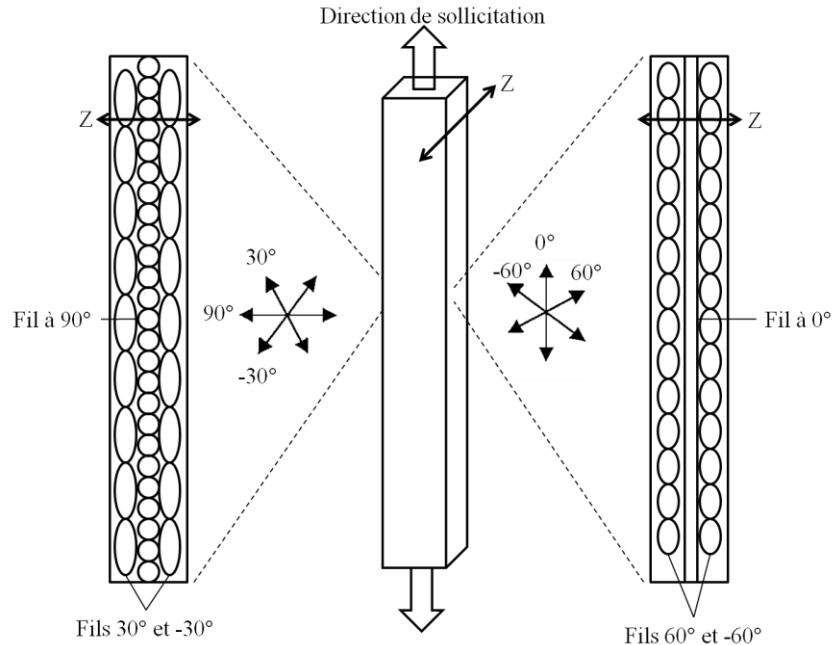


Figure 72 : Schéma des barreaux [90, 30, -30] et [0, 60, -60].

Des courbes contrainte-déformation ($\sigma = f(\varepsilon)$) sont alors obtenues et les informations suivantes sont extraites :

- le module d'Young (E en GPa),
- la contrainte à rupture (σ_r en MPa),
- la déformation à rupture (ε_r en %),
- la contrainte de début d'émission acoustique, contrainte de début de fissuration du matériau qu'il est possible de relier à la déliaison fibre/matrice (σ_{EA} en MPa).

Certains essais sont réalisés avec des cycles de charge-décharge tous les 0,1% de déformation sur les éprouvettes dont les fibres sont orientées [0, 60, -60]. En effet, le comportement d'un composite stratifié [0, 60, -60] est similaire à celui d'un matériau tissé [0, 90], c'est-à-dire élastique endommageable [11]. De ce fait, les renseignements suivants peuvent être obtenus :

- paramètre d'endommagement qui traduit la dégradation du matériau E/E_0 ($E \Rightarrow$ module d'Young sécant du cycle et $E_0 \Rightarrow$ module d'Young initial).
- déformations résiduelles (d_r) du matériau déterminées par la déformation à charge nulle qui existe à la décharge totale d'un cycle. Elle traduit l'ouverture des fissures matricielles.
- l'ouverture des cycles, largeur à mi-hauteur (l_{mh}) qui renseigne sur les déplacements/frottements qui apparaissent au niveau des fissures, décohésion fibre/matrice.

Il est utile de noter que la présence de cycles ne modifie pas le comportement global du matériau [77].

L'observation au MEB des faciès de rupture permet d'observer l'état de décohésion fibre/matrice après rupture et ainsi de compléter les essais de traction cyclée notamment l'exploitation des ouvertures de cycles.

Un faciès présentant de nombreuses décohésions et d'importants déchaussements traduit une faible liaison interfaciale. A la différence, peu de décohésions et une surface de rupture plate des fibres permet de dire que la liaison fibre/matrice est modérée ou forte.

Lors de ces essais mécaniques (traction ou compression), les erreurs induites par la machine (incertitudes sur la force mesurée et sur l'allongement) et par l'opérateur ont été négligées car inférieures à la dispersion naturelle des composites. Les conditions opératoires étant toujours identiques les valeurs relatives ne sont pas affectées par la complaisance de l'appareillage. Les résultats obtenus sont analysés et séparés en fonction de la nature de la modification de surface des fibres (oxydation ménagée, oxydation anodique et anodisation + choc thermique).

3.2. Matériau à interface modulée par oxydation ménagée (C_{OxM}).

3.2.1. Traction monotone, orientation des fibres [0, 60, -60].

Trois éprouvettes ont été testées dans cette orientation fibreuse. Le tableau 36 présente :

- la moyenne des valeurs de E , σ_r , ε_r , σ_{EA} correspondant aux matériaux de référence ($C_{réf}$) et C_{OxM} ,
- les courbes contrainte-déformation représentatives du C_{OxM} et celle du matériau de référence $C_{réf}$.

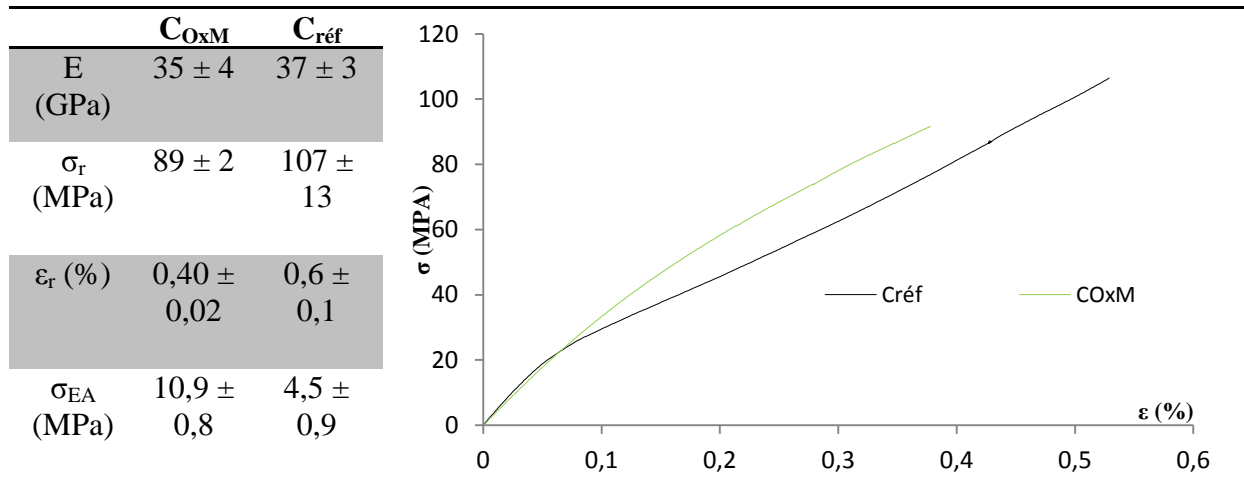


Tableau 36 : Propriétés et comportement mécaniques du C_{OxM} et $C_{réf}$ (orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l'axe de sollicitation).

L'allure de la courbe contrainte-déformation du matériau $C_{réf}$ présente une inflexion caractéristique de décohésions interfaciales avec reprise de l'effort par les fibres.

Celle du C_{OxM} se différencie par l'absence d'un point d'inflexion et par une contrainte supérieure pour une déformation donnée (ceci pouvant traduire une rigidification du matériau (peu ou pas de décohésion interfaciale)). La contrainte de début d'émission acoustique (attribuée à l'ouverture des liaisons interfaciales des fibres orientées 60 et - 60, sollicitées en cisaillement [10]), est plus élevée dans le cas du C_{OxM} . Il est alors possible d'envisager un renforcement de la liaison fibre/matrice. Il est utile de noter que la valeur des modules d'Young est identique pour les deux composites.

A cette étape de la caractérisation des matériaux à interfaces modulées, il est possible de dire que la diminution de la contrainte à rupture du C_{OxM} peut avoir deux origines, (i) la rigidification du matériau, (ii) la diminution de 25 % de σ_r des fibres. Afin de compléter ce début d'interprétation, des essais cyclés sur éprouvettes orientées [0, 60, -60] ont été réalisés.

3.2.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].

Les figures 73 à 76 illustrent les données obtenues par traction cyclée.

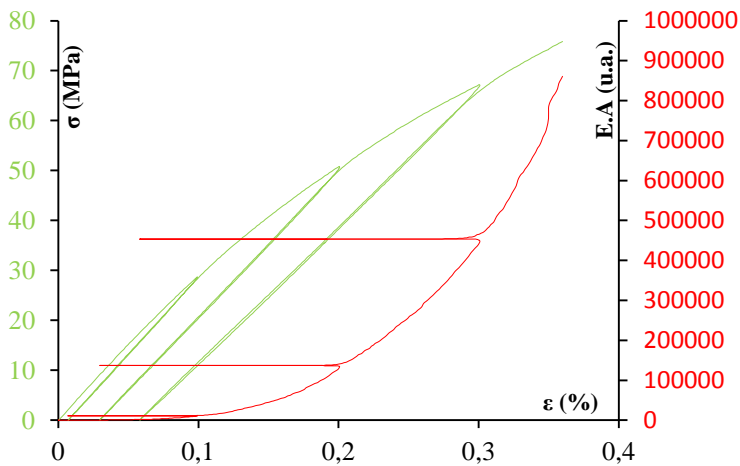


Figure 73 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du C_{OxM} .

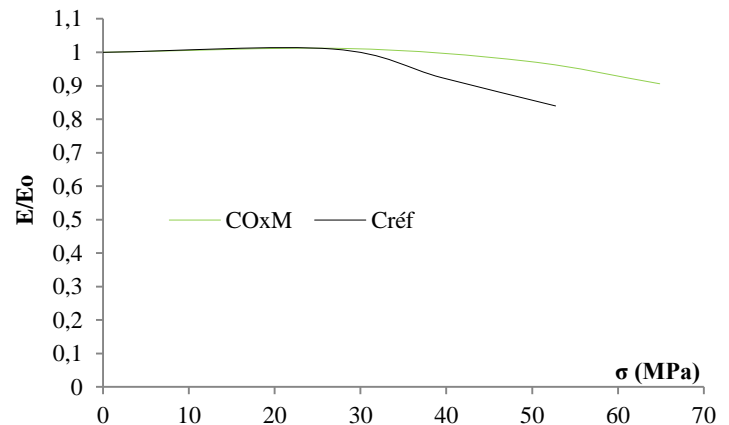


Figure 74 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du C_{OxM} .

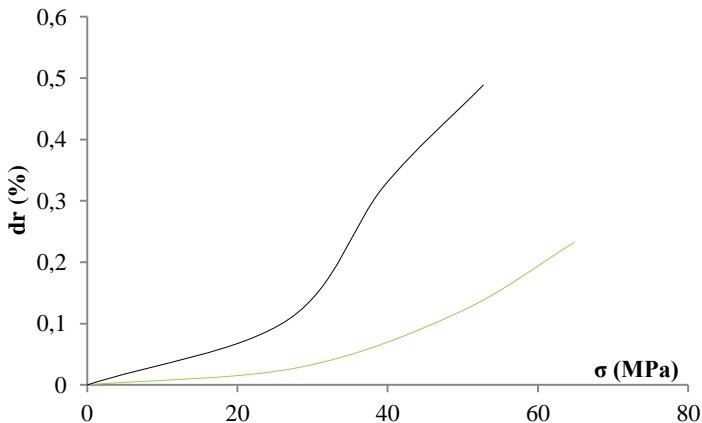


Figure 75 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du C_{OxM} .

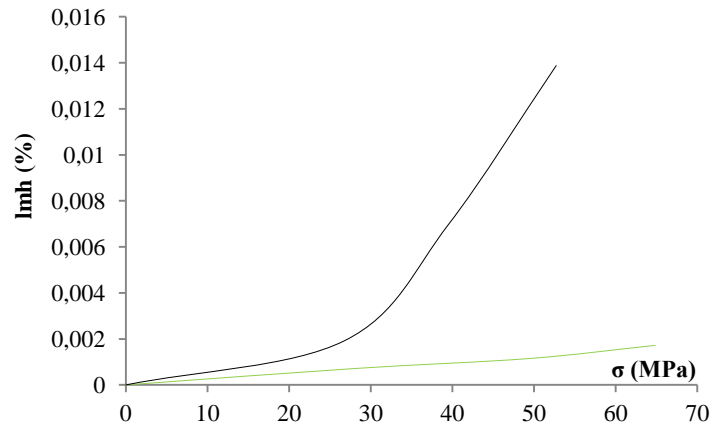


Figure 76 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du C_{OxM} .

Il est intéressant d'observer que la présence de cycles ne modifie pas la réponse des matériaux lors de l'essai. En effet, sur la figure 73 il est possible de constater qu'aucune émission acoustique n'est enregistrée, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun endommagement du matériau lors du cycle.

D'après la figure 74, il est possible d'observer une différence du paramètre d'endommagement des matériaux $C_{\text{réf}}$ et C_{OxM} qu'à partir de 30 MPa. En effet, le composite à interface modulée se distingue par une légère augmentation de sa rigidité, confirmant l'allure des courbes obtenues en traction monotone. L'évolution des déformations résiduelles à la figure 75, permet de compléter cette observation, l'ouverture des fissures matricielles est plus importante pour le $C_{\text{réf}}$ que le C_{OxM} . Il est donc possible de dire que la modification de surface des fibres par oxydation ménagée entraîne une rigidification du composite. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des cycles en fonction de la contrainte présentée à la figure 76, montre une différence significative entre le $C_{\text{réf}}$ et le C_{OxM} pour de faibles contraintes.

Les déplacements/frottements interfaciaux sont beaucoup plus importants pour le matériau de référence, traduisant une plus faible force de la liaison fibre/matrice. En revanche, celle du C_{OxM} semble limiter les décohésions et donc les frottements interfaciaux, il y a peu de décohésion entre les fibres et la matrice (la liaison semble être renforcée). De ce fait, il est possible de dire que la modification de surface des fibres de carbone par oxydation ménagée, a permis de moduler la force de la liaison fibre/matrice.

3.2.3. Faciès de rupture.

L'observation au MEB des faciès de rupture va permettre de compléter la connaissance sur le comportement de ces matériaux. La figure 77 montre les clichés des matériaux $C_{\text{réf}}$ et C_{OxM} .

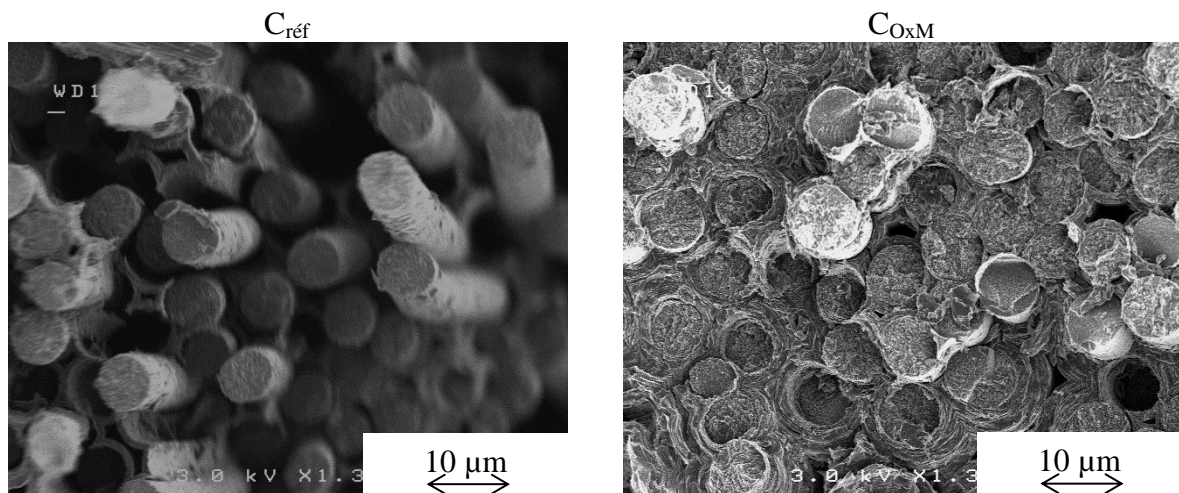


Figure 77 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{\text{réf}}$ et C_{OxM} .

Le faciès de rupture du $C_{\text{réf}}$ présente des décohésions et des longueurs de déchaussement plus importantes que celui du C_{OxM} .

Cependant, la rupture de ce dernier ne semble pas représentative d'une liaison fibre/matrice qui peut être considérée comme forte (présence de quelques déchaussements). Il paraît alors approprié de dire que la liaison interfaciale du C_{OxM} est modérée.

3.2.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].

Deux éprouvettes ont été testées selon cette configuration. Le tableau 37 présente :

- La moyenne des valeurs de E , σ_r , ε_r , σ_{EA} correspondant aux matériaux $C_{réf}$ et C_{OxM} ,
- les courbes contrainte-déformation représentatives du C_{OxM} et celle du matériau de référence $C_{réf}$.

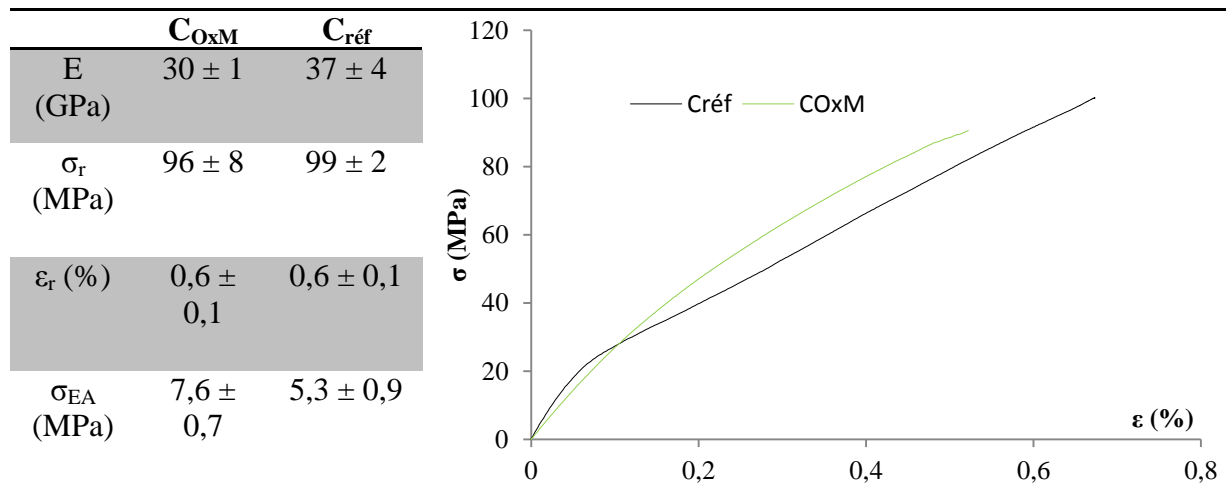


Tableau 37 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du $C_{réf}$ et C_{OxM} , (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).

L'allure des courbes des matériaux $C_{réf}$ et C_{OxM} présente les mêmes caractéristiques qu'avec une orientation [0, 60, -60], c'est-à-dire qu'il y a perte de l'inflexion pouvant traduire une rigidification du composite.

La contrainte de début d'émission acoustique dans cette orientation reflète la valeur macroscopique de résistance des interfaces. En effet, le premier évènement se déroulant dans cette éprouvette et détecté par l'émission acoustique correspond à l'ouverture des interfaces fibre/matrice. Ainsi, il est possible de constater qu'elle est plus importante dans le cas du C_{OxM} , confortant l'hypothèse du renforcement interfacial grâce au traitement par oxydation ménagée des fibres. Cependant, il est possible de constater que la valeur du module de Young a nettement diminué pour le C_{OxM} .

Il est maintenant intéressant d'analyser le comportement mécanique du matériau à interfaces modulées par anodisation.

3.3. Matériau à interface modulée par oxydation anodique (C_{OxA}).

Trois éprouvettes ont été testées dans cette orientation fibreuse. Le tableau 38 présente :

- La moyenne des valeurs de E , σ_r , ε_r , σ_{EA} correspondant à $C_{réf}$ et C_{OxA} ,
- les courbes contrainte-déformation représentatives du C_{OxA} et celle du matériau de référence $C_{réf}$.

3.3.1. Traction monotone, orientation des fibres [0, 60, -60].

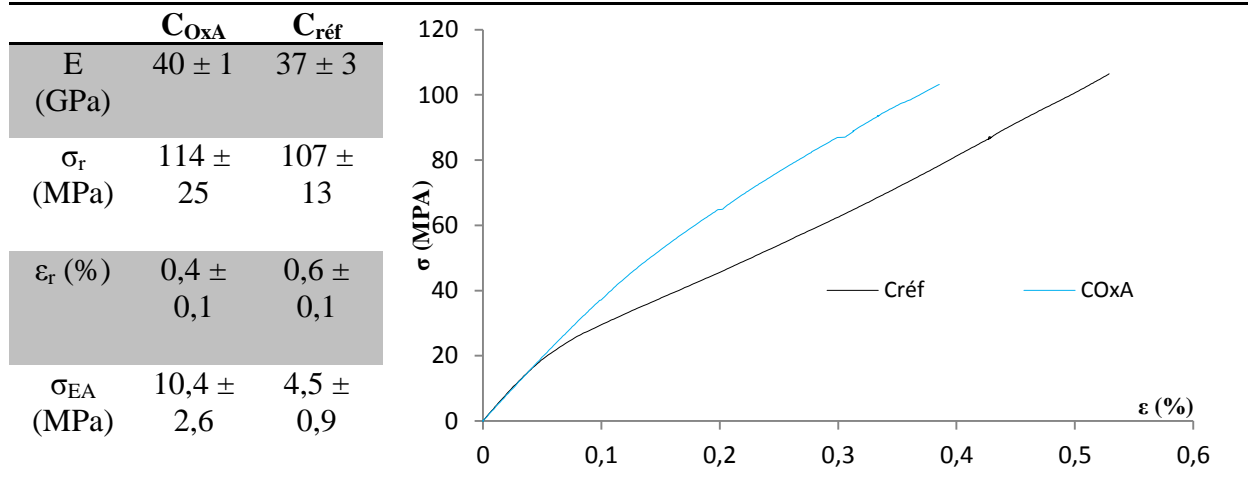


Tableau 38 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du C_{OxA} et du $C_{réf}$ (orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l'axe de sollicitation).

La courbe contrainte-déformation du C_{OxA} comme celle du C_{OxM} ne présente pas d'inflexion caractéristique d'une décohésion interfaciale totale avec reprise de l'effort par les fibres.

Il y a donc une rigidification du matériau traduisant peu ou pas de décohésion interfaciale. La contrainte de début d'émission acoustique est plus élevée pour le C_{OxA} en comparaison au $C_{réf}$ et est équivalente à celle du C_{OxM} . Il est utile de noter que les propriétés à rupture et le module d'Young du matériau à interface modulée par oxydation anodique restent équivalentes au matériau de référence.

Afin de renforcer les observations faites en traction monotone, des essais cyclés sur éprouvettes orientées [0, 60, -60] ont été réalisés.

3.3.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].

Les figures 78 à 81 illustrent les données obtenues par traction cyclée.

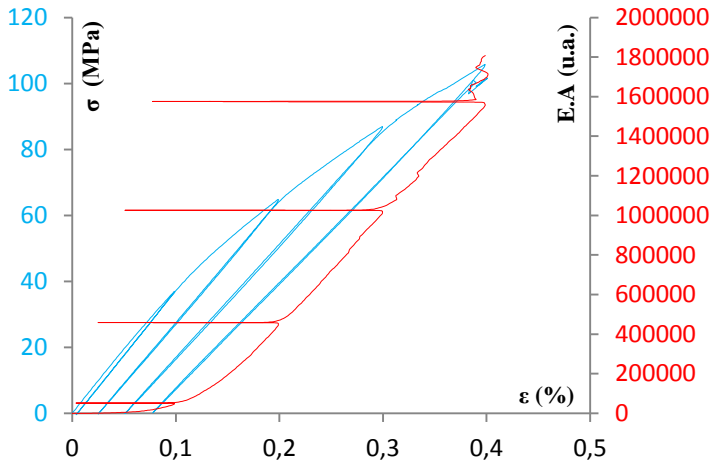


Figure 78 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du C_{OxA} .

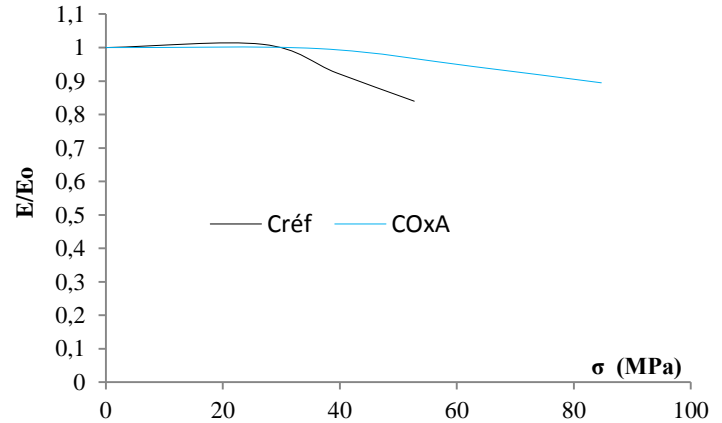


Figure 79 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du C_{OxA} .

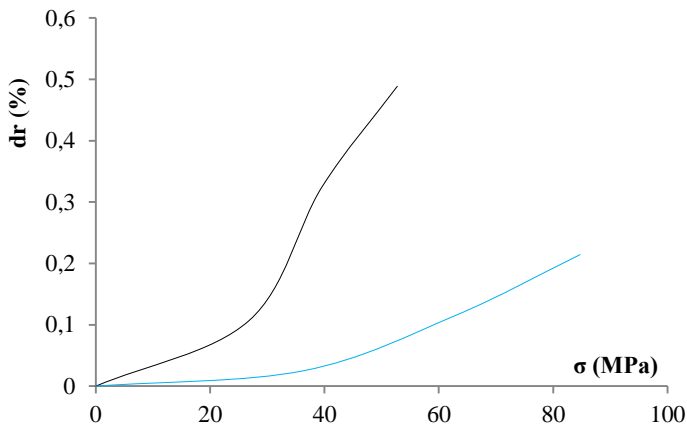


Figure 80 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du C_{OxA} .

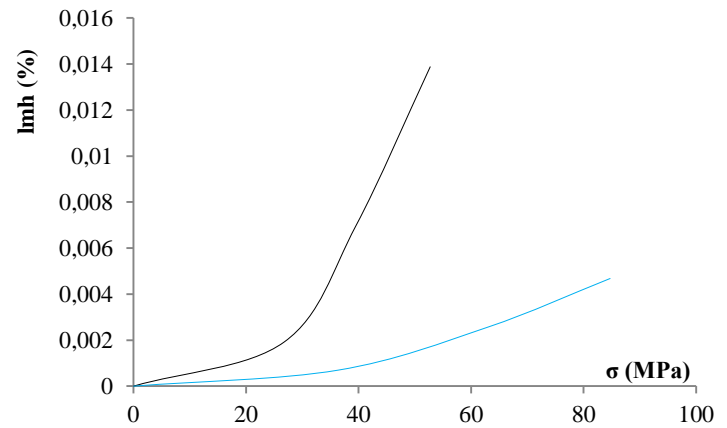


Figure 81 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du C_{OxA} .

Figure 78, il est possible d'observer que l'endommagement du C_{OxA} se différencie du matériau de référence qu'à partir d'une contrainte ≥ 30 MPa, confirmant l'allure des courbes obtenues en traction monotone (phénomène équivalent au C_{OxM}).

L'évolution des déformations résiduelles à la figure 80 et de la largeur à mi-hauteur des cycles, montre une différence de comportement importante en comparaison au $C_{réf}$ mais similaire à celles du C_{OxM} . De ce fait, il est possible de conserver les mêmes conclusion et donc de dire que l'oxydation anodique sulfurique des fibres a permis de moduler la force de la liaison fibre/matrice de composite C/C densifiés par voie gazeuse.

Il est maintenant intéressant d'observer le faciès de rupture de ce type de matériau. La figure 82 montre les clichés MEB du $C_{réf}$ et C_{OxA} .

3.3.3. Faciès de rupture.

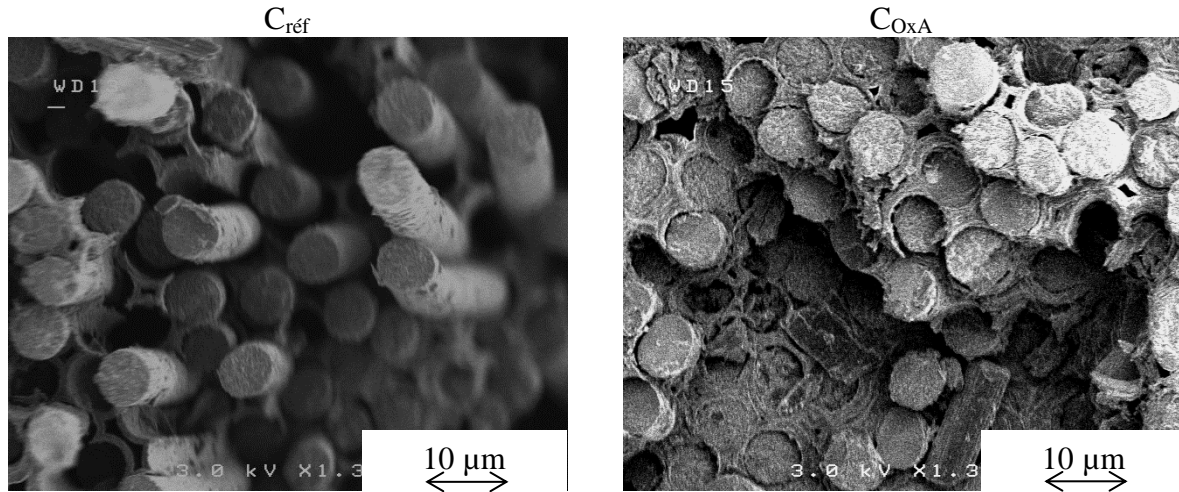


Figure 82 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{réf}$ et C_{OxM} .

Le faciès de rupture du C_{OxA} montre peu de longueur de déchaussement et une surface de rupture non plate, permettant alors de dire que la force de la liaison fibre/matrice est modérée.

3.3.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].

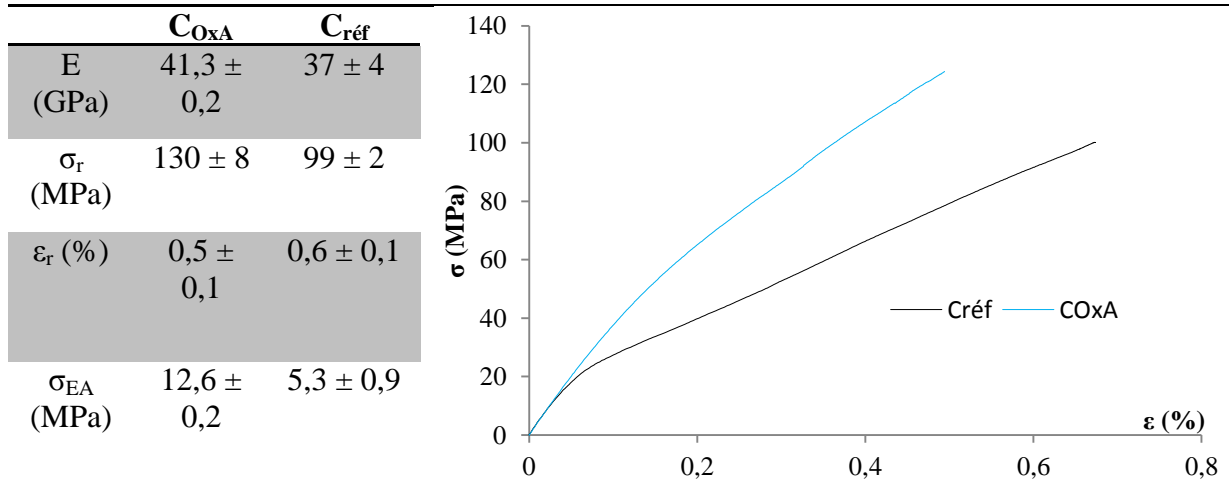


Tableau 39 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du C_{OxA} et du $C_{réf}$ (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).

Le comportement du C_{OxA} pour cette orientation fibreuse semble équivalent à celui du C_{OxM} , c'est-à-dire qu'il y a rigidification du composite suite à l'anodisation des fibres. Néanmoins, ces deux matériaux peuvent se distinguer grâce à l'allure des courbes, c'est-à-dire que pour une même déformation la contrainte la plus élevée est celle du C_{OxA} . De ce fait, il est possible de dire que la liaison fibre/matrice est plus forte pour le matériau avec les fibres anodisées. Ceci est confirmé par la valeur plus importante de la contrainte de début d'émission acoustique.

Tout ceci permet alors de pouvoir statuer sur l'une des causes de la diminution des propriétés à rupture du C_{OxM} observée pour l'orientation fibreuse $[0, 60, -60]$. En effet, sachant que la rigidification du C_{OxA} est plus importante que celle du C_{OxM} , et que ces derniers ont été testés dans les mêmes conditions opératoires. La diminution de 25 % de σ_r des fibres traitées par oxydation ménagée semble avoir une importante répercussion sur les propriétés mécaniques du matériau composite final lorsque l'axe de sollicitation est le même que celui des fibres.

Le prochain paragraphe présente les propriétés mécaniques du matériau modifié par anodisation + choc thermique.

3.4. Matériau à interface modulée par anodisation + choc thermique ($C_{OxA+\theta}$).

Comme pour les deux précédents composites, trois éprouvettes ont été testées pour cette orientation fibreuse. Le tableau 40 présente :

- La moyenne des valeurs de E , σ_r , ε_r , σ_{EA} correspondant à $C_{réf}$ et $C_{OxA+\theta}$,
- les courbes contrainte-déformation représentatives du $C_{OxA+\theta}$ et celle du matériau de référence $C_{réf}$.

3.4.1. Traction monotone, orientation des fibres $[0, 60, -60]$.

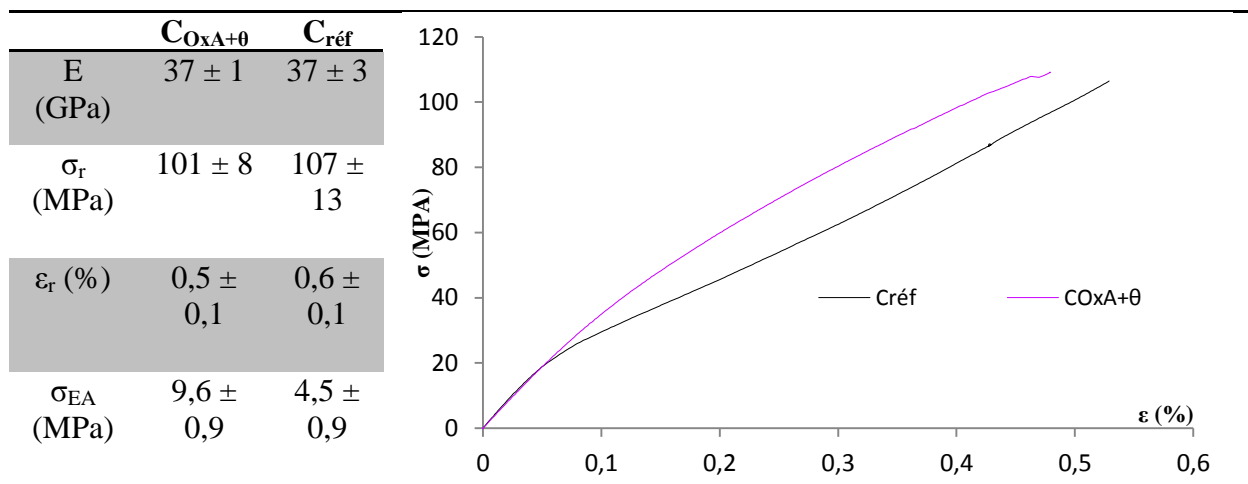


Tableau 40 : Propriétés mécaniques et courbes de comportement du $C_{OxA+\theta}$ et $C_{réf}$ (orientation des fibres $[0, 60, -60]$ par rapport à l'axe de sollicitation).

Il est intéressant de remarquer que le comportement du $C_{OxA+\theta}$ est équivalent à celui du C_{OxA} . En effet, la courbe contrainte-déformation ne présente pas d'inflexion traduisant une décohésion interfaciale totale où par la suite les fibres reprennent totalement les efforts. En d'autres termes, il y a eu rigidification du matériau et donc peu ou pas de décohésion interfaciale. La contrainte de début d'émission acoustique est la même que pour le C_{OxM} et le C_{OxA} . Les propriétés à rupture et le module d'Young du matériau à interface modulée par oxydation anodique + choc thermique restent équivalentes au matériau de référence.

Toujours afin de renforcer les observations faites en traction monotone, des essais cyclés sur éprouvettes orientées [0, 60, -60] ont été réalisés.

3.4.2. Traction cyclée, orientation des fibres [0, 60, -60].

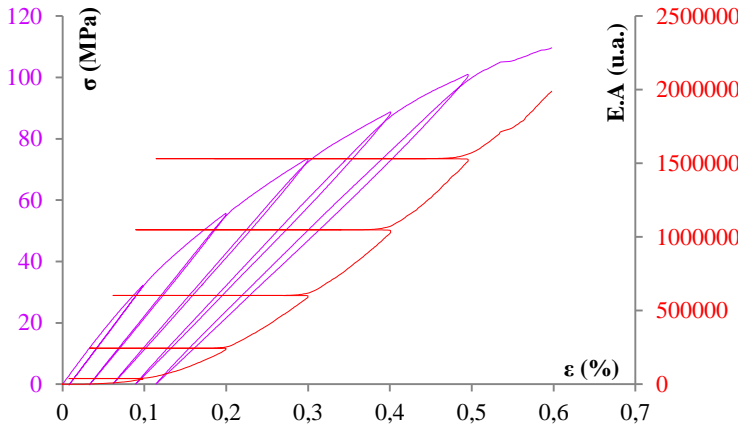


Figure 83 : Courbe contrainte déformation et émission acoustique avec cycles charge-décharge du $C_{OxA+\theta}$.

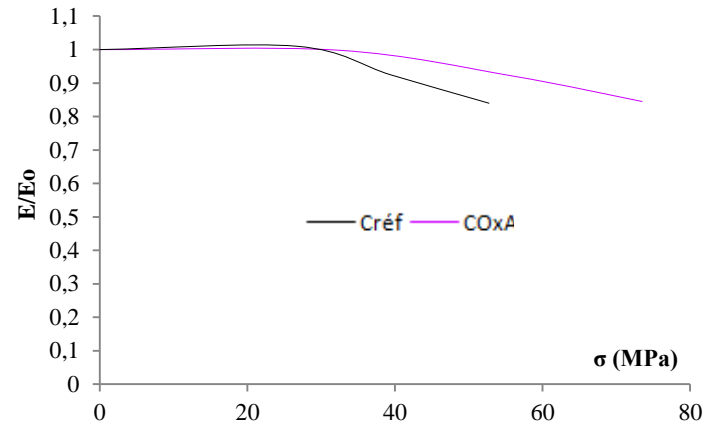


Figure 84 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$.

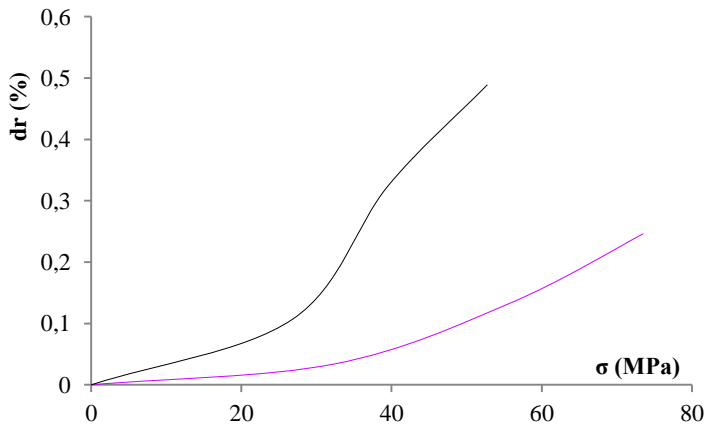


Figure 85 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$.

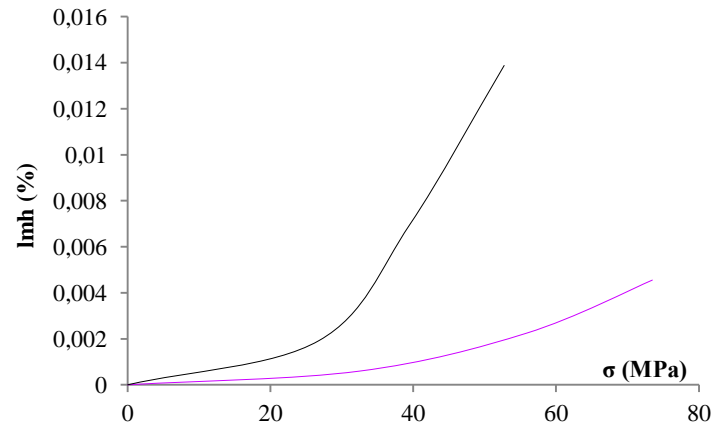


Figure 86 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte du $C_{OxA+\theta}$.

Les informations obtenues avec les essais cyclés sont identiques à celles du C_{OxM} et C_{OxA} . L'endommagement du matériau à interface modulée se distingue du $C_{réf}$ que pour une contrainte ≥ 30 MPa. Les déformations résiduelles à la figure 85 et la largeur à mi-hauteur des cycles, montrent une différence de comportement importante uniquement en comparaison au $C_{réf}$.

De ce fait, les conclusions sont identiques aux précédentes : l'anodisation + choc thermique des fibres permet de moduler la force de la liaison fibre/matrice de composite C/C densifiés par voie gazeuse.

Les faciès de rupture sont donnés à la figure 87.

3.4.3. Faciès de rupture.

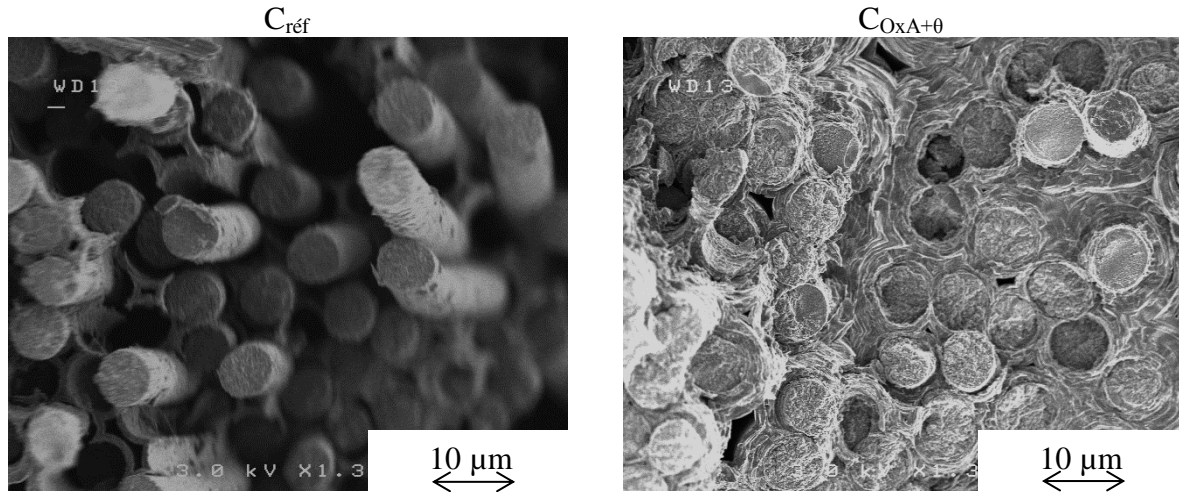


Figure 87 : Images MEB des faciès de ruptures des éprouvettes [0, 60, -60] du $C_{réf}$ et $C_{OxA+\theta}$.

Le faciès de rupture du $C_{OxA+\theta}$ montre comme pour les autres matériaux à interfaces modulées peu de longueur de déchaussement et une surface de rupture non plate, permettant alors de dire que la force de la liaison fibre/matrice est modérée.

3.4.4. Traction monotone, orientation des fibres [90, 30, -30].

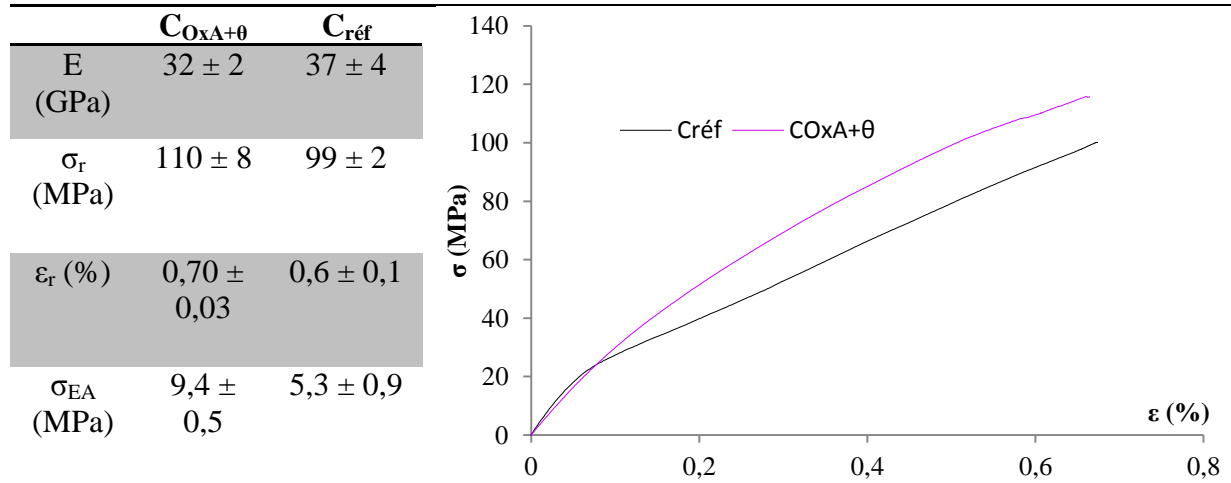


Tableau 41 : Propriétés mécaniques du $C_{OxA+\theta}$ et du $C_{réf}$. (orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l'axe de sollicitation).

Les essais du $C_{OxA+\theta}$ pour cette orientation fibreuse permettent de confirmer comme pour les deux autres matériaux à interfaces modulées qu'il y a eu rigidification du composite. Il est aussi possible de dire que la force de la liaison fibre/matrice du $C_{OxA+\theta}$ est équivalente à celle du C_{OxM} et inférieure à celle du C_{OxA} .

3.5. Bilan.

L'ensemble des matériaux composites à interface modulée présente un renforcement interfacial. Pour les matériaux C_{OxM} et C_{OxA} la modification de surface est essentiellement chimique (augmentation de la présence de fonctions oxygénées), il semble possible de dire que la cohésion interfaciale de ces composites résulte de liaisons chimiques entre fibre et matrice. Ceci montre alors que le départ des fonctions oxygénées induit par la montée en température du four lors de la densification, doivent laisser des liaisons pendantes (liaisons de forte énergie) qui peuvent engager une liaison avec un carbone matriciel comme illustrées à la figure 88.

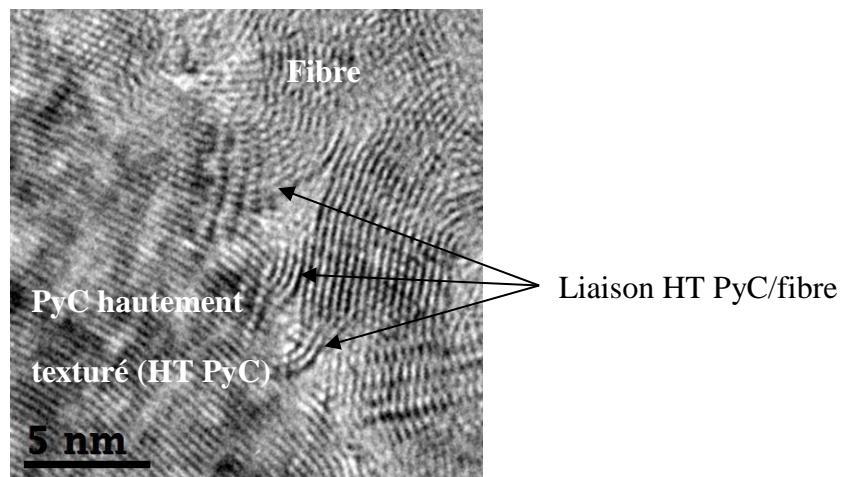


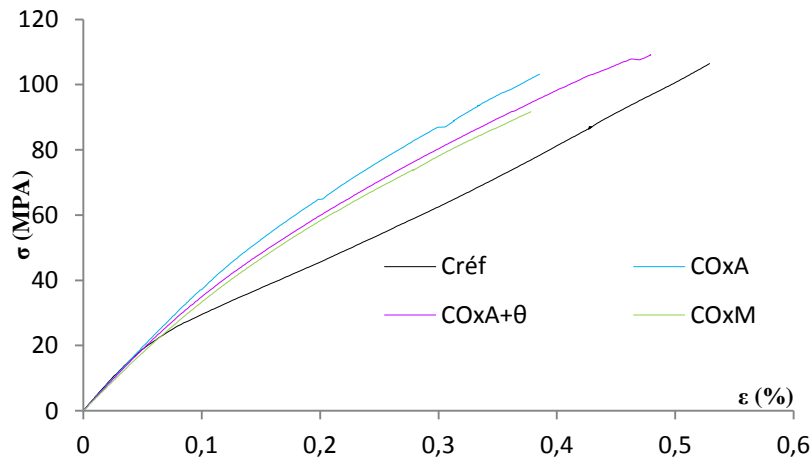
Figure 88 : Image MET haute résolution du C_{OxM} , liaison fibre/matrice.

En ce qui concerne le C_{OxA+0} , il est utile de noter que le même type de liaison est observé avec une présence en plus grand nombre.

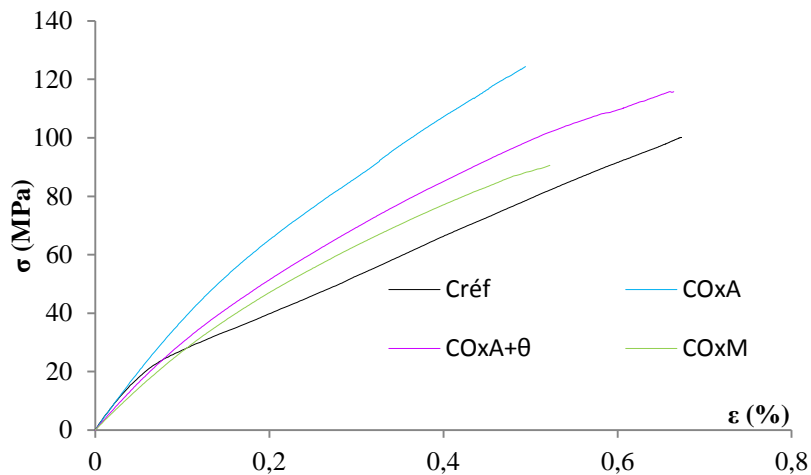
Cependant, compte tenu de l'état de surface des fibres traitées par anodisation + choc thermique (cf. chapitre 2), il est difficile de dire si les liaisons HT PyC/fibre sont dues au phénomène d'exfoliation et/ou à la présence des fonctions oxygénées résiduelles.

Tout ceci permet alors de penser que la réactivité de surface des fibres (évaluée par CGI-DI) a une influence sur la force interfaciale de composites C/C élaborés par voie gazeuse.

Les essais de traction (monotone et cyclé) dans l'orientation fibreuse [0, 60, -60] ainsi que l'observation des faciès de rupture ne permettent pas de différencier les matériaux à interface modulée. La figure 89 regroupe l'allure de ces courbes contrainte-déformation.

Figure 89 : Traction monotone [0, 60, -60] sur composites C_{OxM} , C_{OxA} , $C_{OxA+\theta}$ et $C_{réf}$.

Néanmoins, l'orientation [90, 30, -30] permet de mettre en évidence une rigidification plus importante pour le C_{OxA} . La figure 90 montre ce phénomène.

Figure 90 : Traction monotone [90, 30, -30] C_{OxM} , C_{OxA} et $C_{OxA+\theta}$.

Sachant que le premier événement qui a lieu dans ce type de barreaux correspond à l'ouverture des interfaces fibre/matrice, il semble possible de dire que le C_{OxA} présente une force de liaison fibre/matrice supérieure à celle des autres matériaux à interfaces modulées. Cependant, des essais Charpy (résistance aux chocs, effectué pour observer si la rigidification n'induit pas une fragilité significative des matériaux) mettent en avant une augmentation de la résilience du $C_{OxA+\theta}$ alors que celle du C_{OxA} reste identique à celle du matériau de référence. Ceci peut traduire le fait que la liaison fibre/matrice du $C_{OxA+\theta}$ a des déformations élastiques locales plus importantes que celles du C_{OxA} . Le tableau 42 illustre les valeurs obtenues.

Résilience (KJ/m ²)	
$C_{réf}$	13 ± 1
C_{OxA}	12 ± 3
$C_{OxA+\theta}$	21 ± 3

Tableau 42 : Résilience des composites $C_{réf}$, C_{OxA} et $C_{OxA+\theta}$

Malgré cela, il est possible de faire un lien entre la composante dispersive de l'énergie de surface (réactivité de surface des fibres) et le comportement mécanique en traction [90, 30, -30] des composites C/C. En effet, plus la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres est élevée et plus la rigidification du matériau est importante, cas du C_{OxA} . Le tableau 43 présente la moyenne des valeurs de γ_{fibres}^d des strates 2E à 5E pour chaque traitement de surface. Il est préférable de se baser sur ces strates car celles de surface 1E et 6E sont éliminées par des opérations d'usinage.

	R	OM ₂	OA	EX
γ_{fibres}^d (mJ/m ²)	99 ± 5	136 ± 7	164 ± 12	141 ± 9

Tableau 43 : Valeurs de la moyenne de γ_{fibres}^d des strates 2E à 5E pour chaque traitement.

Il est maintenant intéressant d'observer si la variation d'intensité de la force de la liaison fibre/matrice a une influence sur la résistance à l'oxydation des composites.

4. Résistance à l'oxydation.

Afin d'observer l'impact du renforcement interfacial sur les phénomènes d'oxydation, des essais de résistance à l'oxydation par analyse thermogravimétrique (ATG) ont été effectués sous air sec.

4.1. Appareillages et éprouvettes.

La variation de masse des éprouvettes soumises à des conditions particulières de température et d'atmosphère est évaluée par ATG. Une représentation schématique du dispositif expérimental est donnée à la figure 91.

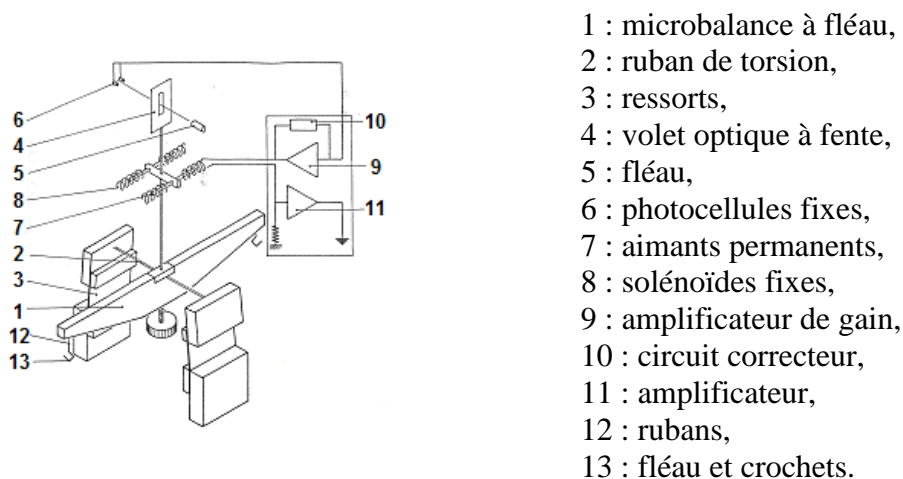


Figure 91 : Schéma du système de mesure des variations de masse des éprouvettes [78].

Les éprouvettes utilisées sont des cylindres de 10 mm de diamètre et de 13,5 mm de hauteur.

Leur rapport surface/volume (S/V) est conservé constant, afin de permettre la comparaison des résultats. En effet, ce dernier représente la surface d'échange avec l'atmosphère expérimentale pour une unité de volume donnée. Plus le rapport S/V est élevé et plus la surface d'échange pour un même volume sera grande entraînant une cinétique d'oxydation plus rapide. Il est donc aisé de comprendre l'importance d'avoir un ratio équivalent entre les éprouvettes. Sachant que la surface poreuse des matériaux à interface modulée est sensiblement équivalente, seule la surface brute des éprouvettes est considérée. Il est utile de noter que les éprouvettes étant brut de découpage, une étape de préparation de surface est nécessaire. Avant chaque essai, une sonification dans un bain d'éthanol est effectuée pendant quinze minutes, suivie d'un rinçage à l'eau distillé et enfin d'un séchage.

Les conditions expérimentales ont été définies au LCTS dans le cadre de travaux antérieurs [78], elles sont données au tableau 44.

T°C	Atm	$\vec{v}_{\text{montée}}$ (°C/min)	Tps de palier (h)	référence
650	air sec reconstitué (20 % oxygène, 80 % azote)	20	4	Creuset en alumine

Tableau 44 : Paramètres expérimentaux, résistance à l'oxydation.

4.2. Résultats.

Le tableau 45 regroupe les variations de masse obtenues (moyennes obtenues avec quatre éprouvettes de chaque matériau) pour les composites à interfaces modulées et pour celui de référence. Par soucis de lisibilité le graphe $\Delta m = f(\text{tps})$ commence à partir de 5000 secondes.

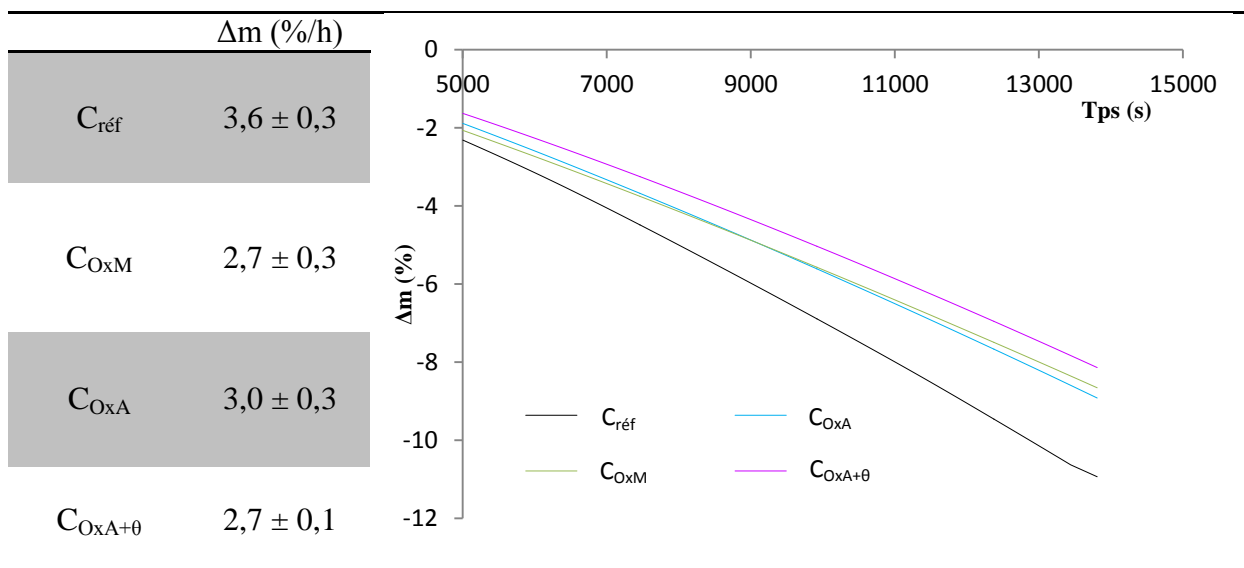


Tableau 45 : Courbes de pertes de masses du $C_{\text{réf}}$, C_{OxM} , C_{OxA} et $C_{\text{OxA}+\theta}$

L'ensemble des essais a dû être arrêté prématurément à cause de la saturation de la balance (plage de mesure comprise entre -200 et + 200 mg).

Les résultats montrent que par rapport au matériau de référence, le renforcement interfacial des matériaux à interface modulée a un impact sur la résistance à l'oxydation pour des temps supérieurs à 83 minutes. Néanmoins, aucune distinction n'est observable entre ces nouveaux matériaux. Il est alors possible de penser que (i) la durée des essais est trop courte pour observer une différence significative (la saturation de la balance étant limitante), (ii) la température de 650°C ne soit pas adaptée. En effet, plus on se rapproche de la température d'élaboration moins la liaison fibre/matrice a d'importance, celle-ci étant compensée par le phénomène de frettage. L'accès de l'oxygène aux interfaces est alors limité.

Afin de compléter ces caractérisations, la conductivité thermique des matériaux à interface modulée a été étudiée.

5. Mesures thermiques.

Sachant que les modifications de surface des fibres ont entraîné un renforcement de la liaison fibre/matrice, il est intéressant d'analyser l'évolution des propriétés thermiques de ces composites et notamment de la conductivité thermique.

5.1. Appareillages et éprouvettes.

La méthode du plan chaud à deux températures développée au LCTS [79] a été utilisée. Le dispositif expérimental est présenté à la figure 92.

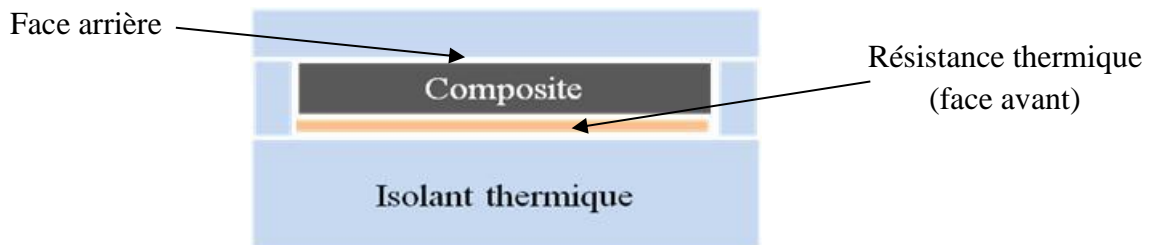


Figure 92 : Dispositif expérimental pour les mesures thermiques [79].

De façon simplifiée, cette méthode permet une estimation directe de l'effusivité (e en $J/m^2.K.\sqrt{s}$) et de la conductivité thermique (λ en $W/m.K$) du matériau à caractériser, diminuant ainsi l'incertitude de mesure par rapport aux méthodes indirectes. Il est utile de noter que l'isolant thermique est du silicate de calcium (Skamol, $e = 150 J/m^2.K.\sqrt{s}$).

Le principe consiste alors à analyser (i) un thermogramme ($T^\circ C = f(\text{temps})$) obtenu en face avant afin d'estimer e , la capacitance thermique (mc_p) et les résistance thermique de contact, (ii) un thermogramme de la face arrière permettant d'estimer aux temps longs λ . Il est aussi possible de déterminer une valeur de diffusivité thermique en écrivant $a = \frac{\lambda^2}{e^2}$ (m^2/s)

Les éprouvettes utilisées sont de type parallélépipédique de dimensions 40 x 60 x 30 mm. Le flux thermique est envoyé dans l'axe des fibres aiguilletées (axe \vec{z}).

5.2. Résultats.

Les valeurs du tableau 46 sont la moyenne de 10 mesures.

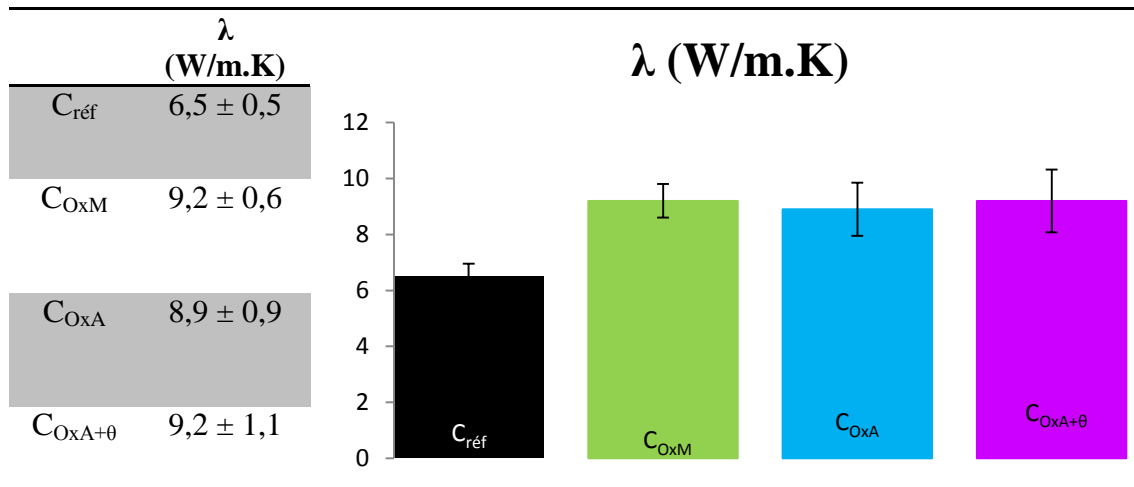


Tableau 46 : Conductivité thermique des matériaux $C_{réf}$, C_{OxM} , C_{OxA} , $C_{OxA+\theta}$

Il est possible de remarquer malgré une dispersion importante que les différents traitements de surface des fibres ont permis l'augmentation de la conductivité thermique des composites sans pour autant pouvoir effectuer de distinction entre eux. Ce comportement semble logique étant donné que le renforcement interfacial se traduit par un meilleur contact entre les fibres et la matrice (moins de décohésions induites par les contraintes thermiques résiduelles), il y a alors moins de résistance au passage d'un flux thermique.

Conclusion.

Au cours de ce chapitre, l'impact des traitements de surface d'oxydation ménagée, anodique et anodisation + choc thermique sur la force de liaison fibre/matrice a été évalué. Pour cela, des essais de traction monotone et cyclée avec observation des faciès de rupture, de résistance à l'oxydation et de mesure de la conductivité thermique ont été effectués.

D'un point de vue mécanique, il a pu être constaté pour l'ensemble des composites à interface modulée que (i) l'allure des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ ne présente pas de point d'inflexion traduisant une rigidification des matériaux, c'est-à-dire qu'il y a peu ou pas de décohésion interfaciale, (ii) l'endommagement, les déformations résiduelles et les frottements des fibres dans la gaine matricielle sont moins importants que pour ceux du $C_{\text{réf}}$, ceci traduit un renforcement de la force interfaciale par les différents traitements de surface.

Pour l'orientation $[0, 60, -60]$ aucune distinction entre les nouveaux composites ne peut être effectuée, seule une diminution de la contrainte à rupture du C_{OxM} est observable et est attribuée à la dégradation des fibres lors de l'oxydation ménagée. Au contraire, l'orientation $[90, 30, -30]$ permet de mettre en évidence une rigidification plus importante pour le C_{OxA} traduisant une intensité de la force de la liaison interfaciale supérieure au C_{OxM} et $C_{\text{OxA}+\theta}$. De plus, en associant comportement mécanique dans cette orientation et composante dispersive de l'énergie de surface des fibres, il est possible de constater que la rigidification des composites est liée à $\gamma_{\text{fibres}}^{\text{sd}}$. En effet, plus cette dernière est élevée et plus la rigidification du matériau est importante : la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface donne des indications quant-au comportement mécanique d'un composite C/C.

En ce qui concerne l'aspect résistance à l'oxydation et conductivité thermique, il a été constaté que les composites C_{OxM} , C_{OxA} et $C_{\text{OxA}+\theta}$ résistent mieux à l'oxydation et ont une meilleure conductivité thermique. Cependant, il est difficile d'effectuer une distinction entre ces matériaux en fonction de l'intensité de la force de la liaison fibre/matrice.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale.

Ce mémoire est consacré à l'étude de la physico-chimie de l'interface fibre/matrice de composites C/C élaborés par I-CVI, ceci afin de permettre le renforcement de la liaison interfaciale. L'objectif est d'obtenir de façon maîtrisée des matériaux plus performants, c'est-à-dire à propriétés globales (mécanique, thermique...) améliorées.

La démarche adoptée est alors le traitement de surface de fibres de carbone agencées en préformes. Les procédés retenus sont regroupés en deux catégories :

- La voie gazeuse avec le Corona et l'oxydation ménagée,
- la voie humide comprenant l'oxydation anodique pulsée et l'anodisation + choc thermique.

L'évaluation des modifications de surface des fibres a été effectuée principalement par chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie, permettant ainsi d'obtenir la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres (γ^d_{fibres}). Cette caractérisation a été utilisée de manière discriminatoire entraînant l'arrêt de certaines voies de recherche en cas de non variation d'énergie de surface dans le volume de la préforme. Pour vérifier cela, les préformes ont été divisées en six strates d'épaisseur 5 mm. Chacune d'entre-elles sont analysées, permettant d'obtenir ainsi un profil en énergie de surface (composante dispersive) indicateur de l'homogénéité du traitement. De plus, cette technique a aussi servi, quand cela était nécessaire, à optimiser les conditions opératoires des procédés de traitement des fibres.

Ainsi, il a pu rapidement être mis en avant que le traitement Corona est inefficace pour une augmentation homogène de γ^d_{fibres} des fibres constituant une préforme.

En ce qui concerne l'oxydation ménagée, un premier traitement avec alternance des gaz à mi traitement (42,5 min) révèle une augmentation de γ^d_{fibres} . Cependant, la valeur de certaines strates de cœur est supérieure à celle de surface, confirmant l'hypothèse que la pression de travail n'est pas uniforme dans le volume de la préforme. Afin d'y remédier, la réduction du temps d'alternance des gaz a été effectuée et permet d'obtenir un traitement homogène d'un point de vue énergie de surface. Les caractérisations complémentaires MEB, AFM, MET, RAMAN, XPS et traction monofilamentaire ont été effectuées. Il en découle que le traitement d'oxydation ménagée permet de créer de nouveaux carbones de bords de plan (ex C-basaux) occupés par des fonctions acide carboxylique. La présence de porosité sub-surface est diminuée ainsi que la valeur de la contrainte à rupture des fibres.

Afin de mieux contrôler le procédé d'oxydation anodique pulsée, une étude paramétrique avec des échantillons de préforme a été réalisée ce qui a permis d'obtenir des conditions expérimentales adéquates. De ce fait, lors d'un traitement sur préforme entière il est mis en évidence une augmentation de γ^d_{fibres} plus importante que celle obtenues par oxydation ménagée. Les autres caractérisations montrent que ce procédé engendre un dégagement de nouveaux carbones de bords de plan avec fixation de composés de type ester carboxylique. Les microporosités sub-surfaciques sont toujours présentes et il n'y a pas d'affaiblissement des propriétés mécaniques des fibres. Ceci amène à dire que ce traitement se déroule en extrême surface des fibres.

Le dernier traitement qui est l'anodisation + choc thermique conserve les conditions expérimentales de l'oxydation anodique. Le traitement thermique est une rapide montée en température (330°C/min) jusqu'à 1300°C. Les fibres utilisées pour comparaison sont les fibres traitées par oxydation anodique. Par conséquent, il est possible de constater que le choc thermique induit une diminution de γ^d_{fibres} . Les caractérisations utilisées pour compléter la chromatographie ne permettent pas de mettre en évidence une différence entre avant et après choc thermique, l'écartement des plans de graphène n'est pas montré remettant en cause le phénomène d'intercalation/exfoliation. Pour cela une étude sur des fibres ex-brai qui sont beaucoup plus organisées a été effectuée. Il a ainsi été montré que des modifications de surface pouvant être attribuées à l'intercalation et à l'exfoliation de composés de type sulfonate. Une analyse XPS révèle la présence de ce type de composés sur les fibres ex-PAN constituant les préforme. Ainsi, par extrapolation il est possible de dire que les phénomènes qui se déroulent sur fibres ex-brai le sont aussi sur fibres ex-PAN mais en moindre proportion. Tout ceci a conduit à l'élaboration de trois composites à interfaces modulées, après traitement des fibres par oxydation ménagée, oxydation anodique et anodisation + choc thermique.

La caractérisation des propriétés des composites à interfaces modulées est essentiellement mécanique et permet d'évaluer si les modifications de surface des fibres ont un impact sur le renforcement de la liaison fibre/matrice. Deux types d'essai de traction ont été effectués, avec une orientation fibreuse [0, 60, -60] et [90, 30, -30]. La dernière orientation sollicite de manière plus significative la liaison interfaciale. Avec l'orientation des fibres dans l'axe de sollicitation, il est constaté une rigidification et une augmentation de la contrainte d'émission acoustique de l'ensemble des composites à interface modulée traduisant un renforcement de la liaison fibre matrice. Cependant, le composite dont les fibres sont traitées par oxydation ménagée (C_{OxM}) présente une diminution de la contrainte à rupture. Aucune distinction ne peut être effectuée entre les deux autres matériaux, ils ont les mêmes propriétés (σ , ϵ , E) que le composite de référence ($C_{\text{réf}}$). L'observation au MEB des faciès de rupture permet de montrer qu'il y a beaucoup moins de déchaussement pour les nouveaux composites, la liaison peut être qualifiée de modérée. L'orientation [90, 30, -30] apporte plus de renseignements. Le C_{OxM} se démarque là aussi par une diminution de ses propriétés mécaniques. Ceci est attribué à l'affaiblissement de 25 % de la contrainte à rupture des fibres occasionnée par le traitement de surface. En outre, il existe une différence de rigidité entre les composites à interface modulée visible sur les courbes $\sigma = f(\epsilon)$. Le matériau dont les fibres sont traitées par oxydation anodique (C_{OxA}) est le plus rigide. Le C_{OxM} et celui avec les fibres traitées par anodisation + choc thermique ($C_{\text{OxA}+\theta}$) présentent une rigidité équivalente (légèrement supérieure pour $C_{\text{OxA}+\theta}$). Ceci traduit alors le fait que le C_{OxA} a une force de liaison fibre matrice supérieure aux deux autres. Par conséquent, sachant que $\gamma^d_{\text{OA}} > \gamma^d_{\text{OA}+\theta} \approx \gamma^d_{\text{OM}}$ il est possible d'établir une relation entre γ^d_{fibres} et renforcement de la liaison fibre/matrice. En d'autres termes, plus la composante dispersive de l'énergie de surface est importante et plus la liaison fibre/matrice est forte.

Des mesures physico-chimiques (résistance à l'oxydation) et thermiques sont venues compléter l'aspect mécanique.

Elles ont permis de constater une diminution de la vitesse d'oxydation et une meilleure conductivité thermique pour l'ensemble des composites à interfaces modulées. Néanmoins aucune différence notable entre les nouveaux matériaux ne peut être établie.

L'ensemble de cette étude a permis (i) d'établir un lien entre modifications de surface, essentiellement la présence de fonctions oxygénées, et comportement des C/C, et (ii) de montrer l'intérêt d'utiliser la chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie pour le choix de traitements adéquates.

Compte tenu de la difficulté de différencier les matériaux à interfaces modulées, il serait intéressant de compléter cette étude en effectuant :

- Des essais mécaniques complémentaires tels que la compression, la flexion 3 points, dans le but de mieux appréhender les résultats des essais de résilience et de push-out, pour déterminer la contrainte de cisaillement interfacial
- Des essais de résistance à l'oxydation sous MEB afin d'observer en temps réel l'endommagement des matériaux,
- Des analyses ATG à une température plus faible, afin d'obtenir un effet de la liaison fibre/matrice plus marqué,
- De nouveaux traitements d'oxydation ménagée en limitant la perte de masse ou en le couplant avec l'oxydation anodique, le tout pour ne pas avoir de diminution de la valeur de la contrainte à rupture des fibres,

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques.

- [1] Herakles, « Herakles », 2010. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.herakles.com/>. [Consulté le: 12-oct-2010].
- [2] Messier-Bugatti-Dowty, « Messier-Bugatti-Dowty », 2010. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.safranmbd.com/>. [Consulté le: 12-oct-2010].
- [3] A.Mauchin, « Comportement mécanique à haute température de composites carbone-carbone. », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n°1728, 1997.
- [4] H.Marsh, « Introduction to Carbon Science. », *Butterworths*, p.321, 1989.
- [5] G.Savage, « Carbon-carbon composites. », *Chapman and Hall publications.*, 1993.
- [6] M.Rollin, « Composites C/C à interface modulée : Elaboration et relation microstructure-comportement », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n°3345, 2007.
- [7] D.M.Riggs, R.J.Shuford, et R.W.Lewis, « Handbook of composites », *G.Lubin*, 1982.
- [8] M.Guignon, A.Oberlin, et G.Desarmot, « Microtexture and Structure of Some High Tensile Strength, PAN-Base Carbon Fibres. », *Fibre Science and Technology* 20, p.55-72, 1984.
- [9] Lacoste.M, Lacombe.A, et Joyez.P, « CARBON/CARBON EXTENDIBLE NOZZLES », *Acta astronautica* 50, p.357-367, 2002.
- [10] M.Podgorski, « Rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques des composites C/C », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 2009.
- [11] C.Tallaron, « Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régimes statique et dynamique, d'un composite multidirectionnel carbone-carbone. », Thèse de l'INSA Lyon n°96ISAL 0107, 1996.
- [12] O.Siron et J.Lamon, « Damage and failure mechanisms of a 3-directional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear loads. », *Acta. mater.* 46, p.6631-6643, 1998.
- [13] J.W.Hutchinson et H.M.Jensen, « Models of fiber debonding and pull-out in brittle composites with friction. », *Mechanics of Materials* 9, p.139, 1990.
- [14] J.Lamon, F.Rebillat, et A.G.Evans, « Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites. », *Journal of American Ceramic Society* 78, p.401, 1995.
- [15] P.D.Jero, R.J.Kerans, et T.A.Parthasarathy, « Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using push-out tests. », *Journal of American Ceramic Society* 74, p.2793, 1991.
- [16] D.Rouby et N.Louet, « The frictionnal interface : a tribological approach of thermal misfit, surface roughness and sliding velocity effects. », *Composites Part A* 33, p.1453, 1993.

-
- [17] A.G.Evans et F.W.Zok, « The physics and mechanisms of fibre-reinforced brittle matrix composites. », *Journal of Materials Science* 29, p.3857-3896, 1994.
 - [18] C.Droillard, J.Lamon, et X.Bourrat, « Strong interface in CMCs: a condition for efficient multilayered interphase », *Materials Research Society Symposium-Proceedings* 365, p.371, 1995.
 - [19] C.Droillard et J.Lamon, « Fracture toughness of 2D woven SiC/SiC CVI composites with multilayered interphases. », *Journal of American Ceramic Society* 79, p.849, 1996.
 - [20] S.Labruquere, « Protection Interne contre l'oxydation des composites carbone/carbone », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 1959, 1998.
 - [21] E.Fitzer et L.M.Manocha, « Carbon reinforcement and carbon/carbon composites. », Springer, 1998.
 - [22] H.O.Pierson, « Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. », *Noyes Publication*, p.48, 1993.
 - [23] H.P.Boehm, « Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons », *Carbon* 32, p.759-769, 1994.
 - [24] U.Zielke, K.J.Hüttinger, et W.P.Hoffman, « Surface oxidized carbon fibers : I. Surface », *Carbon* 34, p.983-998, 1996.
 - [25] E.Duvivier, « Cinétique d'oxydation d'un composite C/C. », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 1662, 1997.
 - [26] J.L.Figueiredo, M.F.R.Pereira, M.M.A.Freitas, et J.J.M.Orfaio, « Modification of the surface chemistry of activated carbons. », *Carbon* 37, p.1379-1389, 1999.
 - [27] E.Fitzer, K.H.Geil, et W.Hüttner, « The influence of carbon fiber surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites. », *Carbon* 18, p.265, 1980.
 - [28] E.Pamula et P.G.Rouxhet, « Influence of surface properties of carbon fibers on the adsorption of catalase. », *Carbon* 43, p.1432, 2005.
 - [29] C.Tendero, « Torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique : application au traitement de surface métallique », Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2005.
 - [30] C.Sarra-Bournet, « Fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. Amination de surface de couches minces par un procédé de décharge par barrière diélectrique. », Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse 1, 2009.
 - [31] E.Desimoni, A.M.Salvi, U.Biader Ceipidor, et I.G.Casella, « Activation of carbon fibres by negative d.c. corona discharge at ambient pressure and temperature. », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 70, p.1-9, 1994.
 - [32] H.Li, H.Liang, F.He, Y.Huang, et Y.Wan, « Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites », *Surface and Coating Technology* 203, p.1317-1321, 2009.

- [33] E.Seckin, K.C.H.Kingsley, S.Lamoriniere, F.L.Adam, Y.Hasan, et A.Bismarck, « Continous Atmospheric Plasma Oxidation of carbon fibres : Influence on the fibre and bulk properties and adhesion to polyamide 12 », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, p.471-487, 2010.
- [34] A.Fukunaga, T.Komani, S.Ueda, et M.Nagumo, « Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers », *Carbon* 37, p.1087-1091, 1999.
- [35] P.L.Walker Jr, F.Runsinko Jr, et L.G.Austin, « Gas reaction of carbon », *Advances Catalysis* 11, pp. 133-220, 1959.
- [36] S.Ahmed et M.H.Back, « The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon. », *Carbon* 23, p.513-524, 1985.
- [37] Z.Du, A.F.Sarofim, J.P.Longwell, et C.A.Mims, « Kinetic and modeling of carbon oxidation. », *Energy & Fuel* 5, p.214-221, 1991.
- [38] E.Fitzer et R.Weiss, « Effect of surface treatment and sizing of C-fibres on the mechanical properties of CFR thermosetting and thermoplastic polymers. », *Carbon* 25, p.455-467, 1987.
- [39] F.Rebillat et L.Avril, « Relation entre texture et vitesse d'oxydation des fibres de carbone. », *Journées Surfaces Interfaces*, 2005.
- [40] H.Marsh, J.A.Maulyn, et F.Kapteijn, « Carbon gasification reactions », in *Sciences of carbon materials*, .
- [41] S.Yumitori et Y.Nakanishit, « Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fibre on adhesion in epoxy matrix :Part 1. Comparaison between H₂SO₄ and NaOH solutions », *Composites Part A*, p.1051-1058, 1996.
- [42] S.Yumitori et Y.Nakanishit, « Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fibre on adhesion in epoxy matrix: Part 2. Comparative study of three alkaline solutions », *Composites Part A*, p.1059-1066, 1996.
- [43] A.Bismarck, M.E.Kumru, J.Springer, et J.Simitzis, « Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems », *Applied Surface Science* 143, p.45-55, 1999.
- [44] A.Fukunaga et S.Ueda, « Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and interfacial bond strenghts in epoxy matrices », *Composites Sciences and Techology* 60, p.249-254, 2000.
- [45] J.Liu, Y.Tian, Y.Chen, et J.Liang, « Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in (NH₄HCO₃)/(NH₄)₂C₂O₄H₂O aqueous compound solution. », *Applied Surface Science* 256, p.6199-6204, 2010.
- [46] L.Yan, Y.B.Zheng, F.Zhao, S.Li, X.Gao, B.Xu, P.S.Weiss, et Y.Zhao, « Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. », *Chemical Society Reviews* 41, p.97-114, 2012.

-
- [47] D.F.Shriver et P.W.Atkins, « Chimie inorganique. », 3ème édition, Ed. DeBoeck Université, 2001.
 - [48] L.M.Viculis, J.J.Mack, et R.B.Kaner, « A chemical route to carbon nanoscrolls. », *Sciences* 28, p.1361, 2003.
 - [49] F.Kang, Y.P.Zheng, H.N.Wang, et Y.Nishi, « Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite », *Carbon* 40, p.1575-1581, 2002.
 - [50] M.Toyoda, A.Shimizu, H.Iwata, et M.Inagaki, « Exfoliation of carbon fibers through intercalation compounds synthesized electrochemically », *Carbon* 39, p.1697-1707, 2001.
 - [51] A.Tamayo, R.Pena-Alonso, J.Rubio, R.Raj, G.D.Sararù, et J.L.Oteo, « Surface energy of sol gel-derived silicon oxycarbide glasses », *Journal of American Ceramic Society* 94, p.4523-4533, 2011.
 - [52] B.Lindsay, M.L.Abel, et J.F.Watts, « A study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS », *Carbon* 45, p.2433-2444, 2007.
 - [53] S.J.Park et J.B.Donnet, « Anodic surface treatment on carbon fibers : determination of acid-base interaction parameter between two unidentical solid surfaces in a composite system », *Colloid and Interface Science* 206, p.29-32, 1998.
 - [54] F.M.Fowkes, « Determination of interfacial tensions, contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. », *Journal of Physics Chemistry* 66, p.382, 1962.
 - [55] S.Comte, « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité. Etude de l'hydrophilie de la surface divisés et des limites de la technique », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse n°2189, 2004.
 - [56] C.Goalard, « Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse n°2305, 2005.
 - [57] C.Tisserand, « Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de deux formes d'alumines : Influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
 - [58] E.Brendlé et E.Papirer, « Surface properties Characterization by inverse gas chromatography Applications », 2006.
 - [59] G.M.Dorris et D.G.Gray, « Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose wood fiber surfaces. », *Journal of Colloid and Interface Science* 71, 1979.
 - [60] E.Brendlé et E.Papirer, « A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation », *Colloid and Interface Science* 194, p.207-216, 1997.

-
- [61] C.Vix-Guterl, G.Bekri, J.Dentzer, S.Manocha, L.M.Manocha, et P.Ehrburger, « Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches. », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67, p.341-357, 2003.
 - [62] M.Schott, « Détermination des lois cinétiques d'oxydation-corrosion de fibres céramiques », Rapport de stage, 2004.
 - [63] C.M.Marle, « Henry Darcy et les écoulements de fluides en milieu poreux. », *Oil & Gas Science and Technology* 5,p.599-609, 2006.
 - [64] D.Krulic, « Principe de la cinétique électrochimique. », *Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire liquides ioniques et interfaces chargées*, 2007.
 - [65] J.S.Safrany, « Anodisation de l'aluminium et des ses alliages », *Techniques de l'ingénieur M 1 630v2*, 2008.
 - [66] H.Cao, Y.Huang, Z.Zhang, et J.Sun, « Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment », *Composites Sciences and Technology* 65, p.1655-1662, 2005.
 - [67] X.Bourrat, « Structure in carbons and carbon artifacts. », *Universidad de alicante*, 2000.
 - [68] X.L.Chen, P.Lei, Q.L.Qiao, L.Zhan, et S.Y.Yan, « Synthesis and characteization of some hydrous TPPTS Ln complexes (Ln= Sc, Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho ; and TPPTS = TRIS (m-sulfonatophenyl) phosphine). », *Polyhedron* 17, p.1381-1385, 1998.
 - [69] H.G.M.Edwards, D.R.Brown, J.R.Dale, et S.Plant, « Raman spectroscopic studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins. »
 - [70] R.L.Frost et E.C.Keeffe, « The mixed anion mineral parnaute $\text{Cu}_9[(\text{OH})_{10}\text{SO}_4(\text{AsO}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - A Raman spectroscopic study. », *Spectrochimica Acta Part A* 81, p.111-116, 2011.
 - [71] C.Petit, M;Seredych, et J.Bandos, « Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption. », *Journal of Materials Chemistry* 19, p.9176-9185, 2009.
 - [72] A.van Asten, N.van Veenendaal, et S.Koster, « Surface characterization of industrial fibers with inverse gas chromatography », *Chromatography A* 888, p.175-196, 2000.
 - [73] C.Sun et J.C.Berg, « Effect of moisture on the surface free energy and acid base properties of mineral oxides. », *Journal of Chromatography A* 969, p.59-72, 2002.
 - [74] M.A.Montes-Moran, J.I.Paredes, A.Martinez-Alonso, et J.M.D.Tascon, « Adsorption of n-alkanes on plasma oxidized high-strength carbon fibers », *Journal of Colloid and Interface Science* 247, p.290-302, 2002.
 - [75] G.Monard, « Chapitre VI: Les forces intermoléculaires Les états de la matière », *Université de Lorraine*.
 - [76] S.Hénon, « Chapitre I: Interactions moléculaires. », *Concepts Fondamentaux de la Physique Matière Molle et Interfaces.*, 2013-2012.

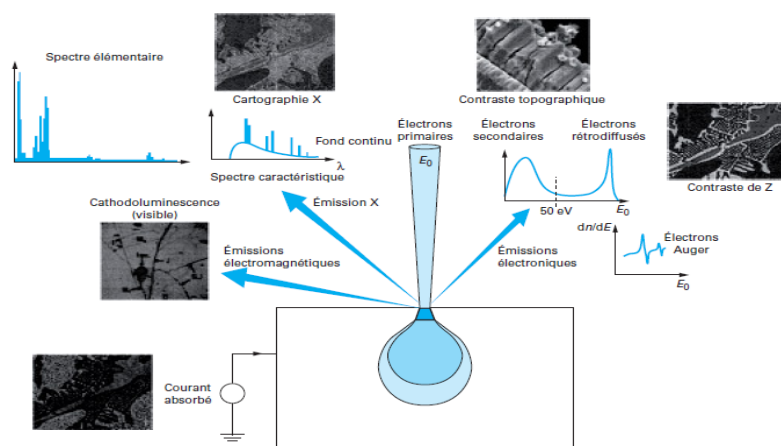
- [77] H.Lemaire, « Influence de l'interface Fibre/Matrice sur le comportement mécanique en température des composites C/C », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n°2346 bis, 2001.
- [78] F.Fontaine, « Composites à matrice carbone-oxyde et carbone -nitrure. », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 2010.
- [79] C.Lorette, « Outils de caractérisation therophysique et modèles numériques pour les composites thermosturcturaux à haute température. », Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n°3364, 2007.
- [80] P.Jacquemard, « Le freinage aéronautique, présentation de vulgarisation scientifique. », *Messier-Bugatti-Dowty*, 2004.
- [81] J.Guichard, « Freinage à très hautes performances. Exemple aéronautique », *Techniques de l'ingénieur B 5580*.
- [82] F.P.Bowden, « Friction and lubrification of solids. », *Clarendon press*, 1950.
- [83] N.Murdie et al., « Microstrucutre of worn pitch/resin/CVI C/C composites. », *Carbon* 29, p.335-342, 1991.
- [84] B.K.Yen et T.Ishihara, « The surface morphology and structure of carbon/carbon composites in high-energy sliding contact. », *Wear* 174, p.111-117, 1994.
- [85] J.D.Chen et C.P.Ju, « Effect of sliding speed on the tribological behavior of a PAN-pitch carbon-carbon composite. », *Materials Chemistry an Physics* 39, p. 174-179, 1995.
- [86] K.J.Lee et al., « Effect of surface condition on tribological behaviour of PAN-CVI based carbon/carbon composite. », *Materials Chemistry an Physics* 57, p. 244-252, 1999.
- [87] R.H.Savage, « Physically and chemically adsorbed films in the lubrification of graphite sliding contacts. », *Annals New York Academy of Science* 53, p.862-1951, 1951.
- [88] J.K.Lancaster et J.R.Pritchard, « On the dusting wear regime of graphite sliding against carbon. », *Journal of Applied Physics D* 13, p.1551-1564, 1980.
- [89] B.K.Yen et T.Ishihara, « On temperature-dependent tribological regimes and oxidation of C/C composites up to 1800°C », *Wear* 196, p.254-262, 1996.

Annexes

Annexes

A1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La morphologie et les contrastes chimiques d'un matériau peuvent être identifiés par microscopie électronique à balayage. Sous un faisceau d'électrons, un échantillon produit différentes émissions électroniques et électromagnétiques comme représentées à la figure ci-dessous. Pour les observations de morphologie, l'émission électronique secondaire est utilisée. De faible énergie, elle résulte soit de l'émergence d'électrons primaires fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. Il est également possible d'utiliser l'émission électronique rétrodiffusée pour le contraste chimique. Cette émission est constituée d'électrons primaires qui après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, ressortent éventuellement de la cible avec une énergie proche de leur énergie incidente E_0 . Le MEB permet quand il est couplé à une analyse des rayons X émis (Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)) de quantifier la proportion de chacun de ces éléments. La profondeur de cette analyse est fonction de la pénétration des électrons dans le matériau qui va dépendre de la tension d'accélération des électrons appliquée.



Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon. J.Ruste, Techniques de l'Ingénieur Juin 2009.

A2. Microscopie à Force Atomique (AFM).

Cette technique est issue des interactions de type Van der Waals entre un fin stylet (pointe) et la surface de l'échantillon. La pointe balaie alors une surface de dimensions connues et représentatives du matériau. Etant donné que l'intensité des interactions varie en fonction de la distance pointe surface, il est alors possible d'obtenir la topographie de surface du matériau avec une résolution du nanomètre.

La courbure des fibres complique les mesures, pour cela il est nécessaire d'effectuer ces dernières en mode tapping plutôt qu'en mode contact où l'interaction pointe-matière est constante.

La préparation est aussi un paramètre important, pour cela un monofilament est tendu et chaque extrémité scotchée sur un support en verre. Il est utile de noter que l'utilisation de colles est à proscrire étant donné la possible condensation de vapeur à la surface de la pointe. En plus, d'une image topographique, il est possible d'obtenir la rugosité moyenne arithmétique Ra :

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m|$$

- N : nombre de points,
- Z_i : hauteur du point i ,
- Z_m : hauteur de la moyenne des points.

A3. Microscopie Electronique en Transmission (MET).

A la différence du MEB, le faisceau d'électron utilisé en microscopie électronique en transmission traverse l'échantillon à analyser. De ce fait, il est nécessaire que l'épaisseur de ce dernier soit comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Dans un microscope électronique en transmission, un système de lentilles magnétiques permet de projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Ainsi, différents modes d'observations existent :

- le mode champ clair, il permet d'obtenir des images contrastées. Seul le faisceau transmis traverse le diaphragme objectif,
- le mode champ noir, permet de sélectionner le faisceau diffracté,
- haute résolution, plusieurs voire tous les faisceaux diffractés, participent à la formation de l'image et interfèrent dans le plan de l'écran.

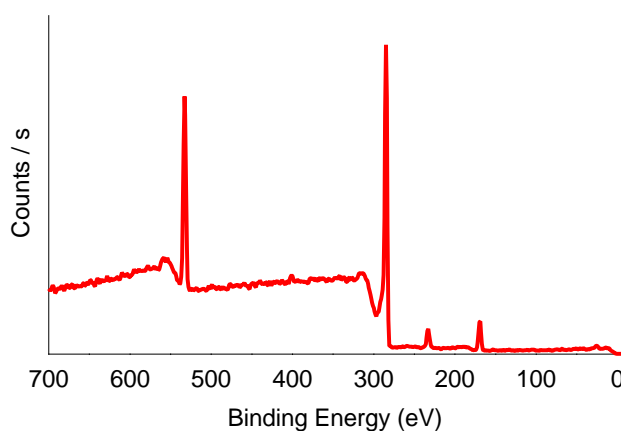
A4. Spectroscopie RAMAN.

Lorsque la lumière est diffusée par une molécule, la plupart des photons diffusent élastiquement. Une faible part de la diffusion est cependant non élastique. Celle-ci constitue l'effet RAMAN. Il se produit donc lorsqu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et le milieu.

Cette différence d'énergie entre photons incidents et diffusés induit un changement d'énergie vibrationnelle, rotationnelle ou électronique de la molécule. Chacun des modes de vibration d'une molécule est alors caractérisé par sa longueur d'onde. Le nombre de molécules diffusantes dans ce mode de vibration définit l'intensité de cette bande. La spectroscopie RAMAN particulièrement sensible aux défauts est adaptée pour la réalisation d'un suivi de l'évolution structurale localisée en surface. Sa résolution latérale est d'environ 1 micron tandis que la profondeur d'analyse varie entre une centaine de nanomètres et quelques micromètres selon la structure et la composition du matériau.

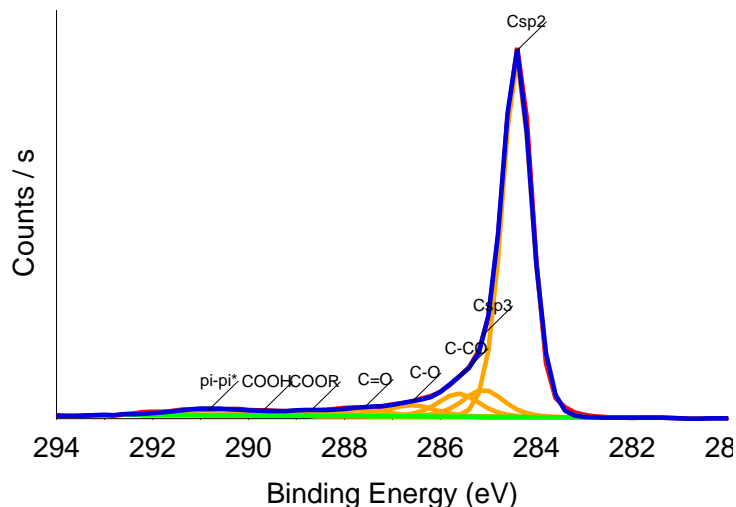
A5. Spectroscopie de Photons X (XPS).

Cette méthode de caractérisation est peu destructive, quantitative et d'extrême surface (0,5 à 5 nm de profondeur). Tous les éléments mis à part l'hydrogène et l'hélium peuvent être détectés. Elle permet de déterminer la composition et les environnements chimiques des matériaux. Son principe consiste à envoyer sur le matériau à analyser un rayonnement X d'énergie $h\nu$ (≈ 1 keV), ceci entraînant alors le départ des électrons de cœur des atomes. Si l'énergie cinétique est suffisante, ces derniers peuvent être collectés. La mesure de ces différentes énergies permet d'obtenir un spectre comportant des raies caractéristiques de la composition chimique de l'échantillon mais aussi de la nature des liaisons chimiques. Un exemple de spectre est illustré ci-dessous.



Exemple d'un spectre XPS obtenu sur fibres de carbone

L'étude précise des pics relatifs à un atome permet d'établir la nature des liaisons formées et renseigne sur l'environnement chimique. Un exemple de déconvolution du pic C_{1s} est donné ci-dessous.



Exemple de déconvolution du pic C_{1s}

A6. Traction monofilamentaire.

Avec le dispositif élaboré au LCTS, lors de traction sur fibres de carbone, des courbes donnant la force appliquée en fonction de l'allongement des fibres sont obtenues. Leur allure est linéaire élastique caractéristique des matériaux fragiles. En d'autres termes, ce sont les défauts qui initient la rupture du matériau. Il est alors nécessaire d'appliquer la statistique de Weibull. La distribution des défauts et des forces est alors considérée comme homogène dans le volume de l'échantillon. La probabilité de rupture d'une fibre pour une contrainte est donnée ci-dessous :

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

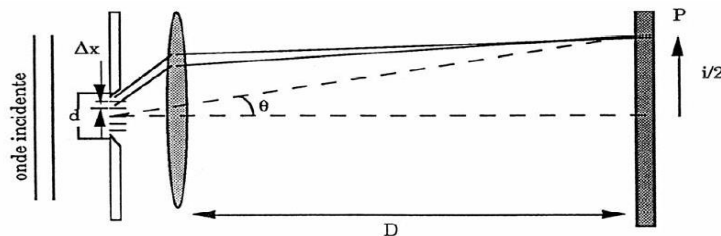
- $P(\sigma)$: probabilité qu'une fibre casse pour une contrainte σ ,
- σ_0 : contrainte seuil (MPa),
- V_0 : volume de référence (1 mm^3),
- V : volume testé. $V = \frac{\pi d^2 L_0}{4}$, L_0 longueur de jauge (mm) et d diamètre de la fibre en mm
- m : module de Weibull

Cette probabilité peut être exprimée par la loi de distribution suivante :

$$P(\sigma) = \frac{i - 0,5}{N}$$

- i : rang des σ classés par ordre croissant,
- N : le nombre d'essai.

Le diamètre des fibres est mesuré par interférométrie laser. Le faisceau d'un laser hélium-néon de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ est envoyée sur une fibre. Cette dernière joue le rôle de fente de diffraction qui génère ainsi un spectre de répartition spatiale sur un écran placé à une distance D comme illustrer à la figure suivante :



Principe de la mesure de diamètre par diffraction laser.

Le diamètre d est alors calculé par la relation suivante :

$$d = \frac{2\lambda D}{i}$$

- λ : longueur d'onde du laser,
- D : distance entre la fibre et l'écran,
- i : distance entre les deux premières zones d'extinction.

Cette équation correspondant au cas d'une fente, il est nécessaire d'apporter une correction pour obtenir le diamètre vrai de la fibre :

$$d_{fibre} = \frac{d - 0,22}{1,0365}$$

A7. Composante dispersive de l'énergie de surface après traitement thermique à 950°C.

$\gamma^d_{\text{fibres}} \text{ (mJ/m}^2\text{)}_{\text{après traitement}}$	
thermique	
OA 1E	480 ± 33
OA 2E	487 ± 22
OA 3E	460 ± 38
OA 4E	492 ± 35
OA 5E	457 ± 38
OA 6E	502 ± 19

$\gamma^d_{\text{fibres}} \text{ (mJ/m}^2\text{)}_{\text{après traitement}}$	
thermique	
EX 1E	552 ± 36
EX 2E	401 ± 46
EX 3E	549 ± 42
EX 4E	480 ± 24
EX 5E	513 ± 44
EX 6E	546 ± 44